

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-048830

(43)Date of publication of application : 18.02.1997

(51)Int.Cl.

C08F290/06  
 // C08G 18/67

(21)Application number : 07-198703

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 03.08.1995

(72)Inventor : KOTANI REIICHI  
 YAMAZAKI HISAYA  
 NISHIMURA MITSUHIRO

## (54) ULTRAVIOLET-CURABLE FLEXIBLE POTTING COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject flexible and transparent composition excellent in touch feeling capable of easily controlling its flexibility, and rapid in curing rate, by reaction between a specific polyurethane acrylate, a reactive diluent and a photopolymerization initiator. SOLUTION: This composition is obtained by reaction between (A) pref. 25-65wt.% of a polyurethane acrylate with an average functional group number (f) satisfying the relationship:  $2 < (f) \leq 2.5$  (pref. 1000-5000 in number-average molecular weight and 1.4-3.6mmol/g in urethane group concentration), (B) pref. 40-75wt.% of a reactive diluent having polymerizable double bond (e.g. tetrahydrofurfuryl acrylate) and (C) pref. 0.5-5 pts.wt., based on a total of 100 pts.wt. of the components A and B, of a photopolymerization initiator (pref. 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone). It is preferable that the polyol component to be used for producing the component A be a combination of a polyether polyol 200-4000 in molecular weight with a polyol 62-200 in molecular weight.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The ultraviolet curing mold elasticity potting constituent to which the polyurethane acrylate which has the number of average functional groups in a molecule (f) in the range of  $2.0 < f \leq 2.5$ , the reactant diluent which has (B) polymerization nature double bond, and (C) photopolymerization initiator are made to come to react.

[Claim 2] The ultraviolet curing mold elasticity potting constituent according to claim 1 whose degrees of hardness (JIS-A) are 50-80.

[Claim 3] The ultraviolet curing mold elasticity potting constituent according to claim 1 or 2 whose urethane group concentration in polyurethane acrylate is 1.4 - 3.6 mmol/g.

[Claim 4] An ultraviolet curing mold elasticity potting constituent given in one term of claims 1-3 which are those to which polyurethane acrylate has a ether group in a molecule, and the polyether polyol and molecular weight the molecular weight of whose is 200-4000 use low-molecular-weight polyol of 62-200 as a raw material.

[Claim 5] An ultraviolet curing mold elasticity potting constituent given in one term of claims 1-4 which come to blend per [ which becomes 25 - 60 % of the weight of polyurethane acrylate from 40 - 75% of reactant diluents which have a polymerization nature double bond ] ultraviolet-rays hardenability component 100 weight section, the photopolymerization initiator 0.5 - 10 weight sections.

[Claim 6] (A) The polyurethane acrylate which has the number of average functional groups in a molecule (f) in the range of  $2.0 < f \leq 2.5$ , (B) The viscosity in 25 degrees C containing the reactant diluent and (C) photopolymerization initiator which have a polymerization nature double bond the non-hardened potting constituent of 300 - 5000mPa.s Near ultraviolet ray lamp, The manufacture approach of the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent characterized by carrying out precure with a low ultraviolet-rays fluorescent lamp or a low pressure mercury lamp, and carrying out the last hardening with a high pressure mercury vapor lamp or a metal halide lamp after that.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent used for potting of ornament components, such as an automobile, at a detail, and its manufacture approach more about an ultraviolet curing mold elasticity potting constituent and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the resin for potting used for the badge for an ornament etc. is that thick-film paint is carried out and gives the much more feeling of volume and depth to a base material according to the lens effectiveness, it is developed by emblems, such as current, for example, home electronics, a weak-electric-current product, miscellaneous goods, and automatic exterior parts in the car, the mark, the seal, the touch switch, etc.

[0003] As resin for these potting, the polyurethane resin of 2 liquid hardening mold which is excellent in weatherability, endurance, etc. is used conventionally.

[0004] However, said 2 liquid hardening mold polyurethane resin is not easy handling in order to have to mix 2 liquid in the case of use, and also it has troubles, like hardening takes time amount.

[0005] On the other hand, the resin constituent of an ultraviolet curing mold is used abundantly by the reason of energy saving, the improvement in workability, and production disposition superiors, and the resin of an ultraviolet curing mold is proposed also as a potting agent according to it in recent years (JP,63-86714,A).

[0006] In invention indicated by said official report, using polyurethane acrylate, bisphenol mold epoxy acrylate, the acrylate (meta) containing hydroxyl, and the thing containing acrylamide as a potting constituent is proposed, and excelling in that the cure rate of said potting constituent is early, that it can harden with a thick film, that the hardening film is transparent, bending nature, and toughness as said effect of the invention etc. is mentioned.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the polyurethane compounded by the reaction of diol and diisocyanate is used as a raw material of the polyurethane acrylate contained in said constituent for potting, the number of functional groups is fixed to 2. When such a number of functional groups used the polyurethane acrylate of 2, ultraviolet-rays hardenability could seldom be said to be fitness, but had the technical problem that it was not easy to adjust softness where the toughness of a hardened material is maintained, either.

[0008] Moreover, in said invention, since acrylamide was used as a polymerization initiation assistant or a diluent, the technical problem that weatherability was not so good and it was easy to yellow it also occurred.

[0009] This invention is made in view of such a technical problem, the softness can be adjusted easily, hardenability is quick, it is transparent, there is flexibility, and the hardened material aims soft (JIS-A degree of hardness: 50-80) at offering the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent excellent in many properties, such as thermal resistance, a water resisting property, resistance to moist heat, warm water-proof nature, detergent-proof nature, a cold energy cycle,

and weatherability, and its manufacture approach.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The ultraviolet curing mold elasticity potting constituent applied to this invention in order to attain the above-mentioned purpose is characterized by making the polyurethane acrylate which has the number of average functional groups in the (A) molecule (f) in the range of  $2.0 < f \leq 2.5$ , the reactant diluent which has (B) polymerization nature double bond, and (C) photopolymerization initiator come to react (1).

[0011] Moreover, the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent concerning this invention is characterized by degrees of hardness (JIS-A) being 50-80 in the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent of the above-mentioned (1) publication (2).

[0012] Moreover, the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent concerning this invention is characterized by the urethane group concentration in polyurethane acrylate being 1.4 - 3.6 mmol/g in the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent the above (1) or given in (2) (3).

[0013] Moreover, in the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent given [ above-mentioned ] in (1) - (3), polyurethane acrylate has a ether group in a molecule, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent concerning this invention is characterized by being that to which the polyether polyol and molecular weight the molecular weight of whose is 200-4000 use low-molecular-weight polyol of 62-200 as a raw material (4).

[0014] Moreover, it is characterized by the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent concerning this invention coming to blend per [ which becomes 25 - 60 % of the weight of polyurethane acrylate from 40 - 75% of reactant diluents which have a polymerization nature double bond in an ultraviolet curing mold elasticity potting constituent given / above-mentioned / in (1) - (4) ] ultraviolet-rays hardenability component 100 weight section, the photopolymerization initiator 0.5 - 10 weight sections (5).

[0015] Moreover, the manufacture approach of the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent concerning this invention (A) Polyurethane acrylate which has the number of average functional groups in a molecule (f) in the range of  $2.0 < f \leq 2.5$ , (B) The viscosity in 25 degrees C containing the reactant diluent and (C) photopolymerization initiator which have a polymerization nature double bond the non-hardened potting constituent of 300 - 5000mPa.s Near ultraviolet ray lamp, It is characterized by carrying out precure with a low ultraviolet-rays fluorescent lamp or a low pressure mercury lamp, and carrying out the last hardening with a high pressure mercury vapor lamp or a metal halide lamp after that.

[0016]

[Embodiment of the Invention] First, the polyurethane acrylate which has the number of (A) average functional groups (f) used as a raw material of the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent concerning this invention in the range of  $2.0 < f \leq 2.5$  is explained.

[0017] (A) polyurethane acrylate used by this invention is obtained by making for example, the organic poly isocyanate, polyol, and hydroxyl-group content acrylate urethane-ization-react according to a conventional method.

[0018] As polyol used for manufacture of said polyurethane acrylate, the polyether polyol of 200-4000 is mentioned for molecular weight, and molecular weight is mentioned for the low-molecular-weight polyol of 62-200, polyester polyol, polyether ester polyol, polyester amide polyol, polycarbonate polyol, a polyhydroxy alkane, castor oil, polyurethane polyol, etc., for example.

[0019] Since the molecular weight of the polyurethane acrylate from which the molecular weight of said polyether polyol is obtained less than by 200 becomes small too much, if the inclination for a hardened material to become hard arises and the molecular weight of the another side aforementioned polyether polyol exceeds 4000, the molecular weight of the polyurethane acrylate obtained conversely becomes large too much, and a hardened material may become soft too much. If the molecular weight of said low-molecular-weight polyol exceeds 200, even if it adds low-molecular-weight polyol to polyether polyol, the inclination it to become difficult to adjust molecular weight will arise. Moreover, in order to adjust the number of average functional groups (f) to  $2.0 < f \leq 2.5$ , it is desirable to use said low-molecular-weight polyol more than

trivalent.

[0020] Said polyether polyol means the compound which has a ether group in a molecule and has two or more OH radicals at the end, and the copolymer of a polyethylene glycol, a polyoxypropylene glycol, a polytetramethylene ether glycol, propylene oxide, and ethyleneoxide, the copolymer of a tetrahydrofuran and propylene oxide, the ethyleneoxide adduct of bisphenol A, the propylene oxide adduct of bisphenol A, etc. are mentioned as an example of said polyether polyol, for example. In addition, in this specification, polyol shall mean the alcohol which has two or more OH radicals.

[0021] About the commercial item of these polyethers polyol \*\* Shrine "PEG 600", "PEG 1000", "PEG 2000", etc. are mentioned. as a polyethylene glycol -- for example, Mitsuhiro -- formation -- as a \*\* polypropylene glycol For example, "PPG diol 1000" by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., "PPG diol 2000", "PPG diol 3000", "EKUSE Norian 1020" by Asahi Glass Co., Ltd., "EKUSE Norian 2020", "EKUSE Norian 3020", etc. are mentioned. As a \*\* polytetramethylene ether glycol For example, "PTG 650" by the Hodogaya chemistry company, "PTG 850", "PTG 1000", "PTG 2000", "PTG 4000", etc. are mentioned. As a copolymer of \*\* propylene oxide and ethyleneoxide "ED-28" by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., "EKUSE Norian 510" by Asahi Glass Co., Ltd., etc. are mentioned. For example, as a copolymer of \*\* tetrahydrofuran and propylene oxide For example, "PPTG1000" by the Hodogaya chemistry company, "PPTG 2000", Uni-safe DCB-1800" etc. is mentioned. the "PPTG 4000" and Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make -- "uni-safe DCB-1100" -- "as a copolymer of \*\* tetrahydrofuran and ethyleneoxide Uni-safe DC-1800" etc. is mentioned. for example, the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make -- "uni-safe DC-1100" -- "as an ethyleneoxide adduct of \*\* bisphenol A for example, the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make -- "uni-all DA-400" -- "uni-all DA-700" etc. mentions -- having -- as the propylene oxide adduct of \*\* bisphenol A -- for example, the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make -- "uni-all DB-400" etc. is mentioned.

[0022] In these, a polytetramethylene ether glycol is desirable from the point that the potting constituent which is excellent in many physical properties, such as a water resisting property besides the adhesion to a base material, can be obtained. Moreover, as for the average molecular weight of a polytetramethylene ether glycol, 250-4000 are desirable, and its thing of 500-2000 is still more desirable.

[0023] The above mentioned molecular weight is mentioned, for example for glycols: glycerols, such as ethylene glycol, propylene glycol, a butylene glycol, a diethylene glycol, dipropylene glycol, hexylene glycol, neopentyl glycol, and cyclohexane dimethanol, trimethylol propane, pentaerythritol, etc. as an example of the low-molecular-weight polyol of 62-200.

[0024] As an example of said polyester polyol For example, dialkyl ester or those mixture of dibasic acids, such as a terephthalic acid, isophthalic acid, an adipic acid, an azelaic acid, and sebacic acid, and said dibasic acid, For example, ethylene glycol, propylene glycol, a butylene glycol, A diethylene glycol, neopentyl glycol, 1, 6-hexane glycol, A 3-methyl-1,5-pentanediol, 3, and 3'-dimethylol heptane, Polyoxy ethylene glycol, a polyoxypropylene glycol, Polyester polyol which glycols or those mixture, such as a polytetramethylene ether glycol, are made to react, and is obtained; The poly caprolactone, The polyester polyol obtained by carrying out ring opening polymerization of the lactone, such as the poly valerolactone and Pori (beta-methyl-gamma-valerolactone), is mentioned.

[0025] The polyether ester polyol which the dialkyl ester of dibasic acids, such as a terephthalic acid, isophthalic acid, an adipic acid, an azelaic acid, and sebacic acid, and said dibasic acid or those mixture, and said polyester polyol are made to react for example, and is obtained as an example of said polyether ester polyol is mentioned.

[0026] What is obtained by combining with said raw material the aliphatic series diamine which has amino groups, such as ethylenediamine, propylenediamine, and a hexamethylenediamine, and making it react on the occasion of the polyesterification reaction for obtaining said polyester polyol described above, for example or said polyether ester polyol as an example of said polyester amide polyol is mentioned.

[0027] As an example of said polycarbonate polyol For example, ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1, 9-

nonane diol, 1, 8-nonane diol, neopentyl glycol, a diethylene glycol, One sort or two sorts or more of glycols chosen from dipropylene glycol, 1, 4-cyclohexane diol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, bisphenol A, and hydrogenation bisphenol A. For example, what is obtained by the reaction with dimethyl carbonate, diphenyl carbonate, ethylene carbonate, a phosgene, etc. is mentioned.

[0028] The liquid rubber obtained by copolymerizing a butadiene, a butadiene, acrylamide, etc., for example as said polyhydroxy alkane is mentioned.

[0029] Said polyurethane polyol means the polyol which has a urethane bond in 1 molecule, and what is obtained when the mole ratio of (NCO/OH) makes the polyether polyol of the molecular weight 200-5000 described above, for example, said polyester polyol, said polyether ester polyol, etc. and the organic poly isocyanate mentioned later react or less by 0.9 preferably less than one as this polyurethane polyol is mentioned.

[0030] These polyols can be used independently, and also two or more sorts can also be used together and used for them.

[0031] Moreover, in these, hypoviscosity-izing of urethane acrylate and the point of the adhesion to a base material to molecular weight has the desirable polyether polyol of 200-4000, and the low-molecular-weight polyol of 62-200 has the point which can adjust a degree of hardness to desirable molecular weight by adjusting the molecular weight of urethane acrylate and raising crosslinking density. Moreover, in order to adjust the number of functional groups in a molecule, it is more desirable to use together said polyether polyol and trivalent low-molecular-weight polyol.

[0032] As a desirable example of said polyether polyol, a polytetramethylene ether glycol, a polypropylene glycol, a polyethylene glycol, etc. are mentioned, and trimethylol propane, a glycerol, etc. are mentioned as a desirable example of said low-molecular-weight polyol.

[0033] As organic poly isocyanate used for manufacture of said polyurethane acrylate, aliphatic series diisocyanate, alicycle group diisocyanate, aroma aliphatic series diisocyanate, aromatic series diisocyanate, the poly isocyanate more than trivalent (it is only hereafter described as the poly isocyanate), etc. are mentioned, for example.

[0034] As said aliphatic series diisocyanate, trimethylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, pentamethylene diisocyanate, 1, 2-propylene diisocyanate, 1, 2-butylene diisocyanate, 2, 3-diisocyanate, butylene diisocyanate, 1, 3-butylene diisocyanate, 2 and 4, 4- or 2 and 2, 4-trimethyl hexamethylene diisocyanate, 6-diisocyanato methyl caproate, etc. are mentioned, for example.

[0035] As said alicycle group diisocyanate, they are 1, 3-cyclopentane diisocyanate, 1, 4-cyclohexane diisocyanate, 1, 3-cyclohexane diisocyanate, and 3-isocyanate methyl, for example. - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate, 4, and 4'-methylenebis (cyclohexyl isocyanate), methyl -2, 4-cyclohexane diisocyanate, methyl -2, 6-cyclohexane diisocyanate, 1, and 3- or 1, and 4-screw (isocyanate methyl) cyclohexane etc. is mentioned.

[0036] As said aroma aliphatic series diisocyanate, 1 and 3- or 1, and 4-xylenediisocyanate or those mixture, omega, and omega'-diisocyanate -1, 4-diethylbenzene, 1, and 3- or 1, and 4-screw (1-isocyanate-1-methylethyl) benzene or those mixture are mentioned, for example.

[0037] As said aromatic series diisocyanate, - toluidine diisocyanate, and - diphenyl diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, and m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, 4, and 4 '4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, 2, and 4- or 2, 6-tolylene diisocyanate, 4, and 4 '4, 4'-diphenyl ether diisocyanate etc. is mentioned, for example.

[0038] as said poly isocyanate -- for example -- a triphenylmethane color -4, 4', and 4'' - triisocyanate -- 1, 3, 5-tri-isocyanate benzene, 2 4, Organic tri-isocyanate [ , such as 6-triisocyanate toluene, ]; 4 and 4' - diphenyl dimethylmethane -2 and 2' -5 and 5' -- poly isocyanate monomers [ , such as organic tetra-isocyanates, such as - tetra-isocyanate, ]; -- the dimer guided from said poly isocyanate monomer -- Poly isocyanate which has 2, 4, and 6-oxadiazine trione ring obtained from a trimer, biuret, and allophanate; carbon dioxide gas and said poly isocyanate; Said poly isocyanate monomer and ethylene glycol, Propylene glycol, a butylene glycol, hexylene glycol, Neopentyl glycol, 1, 6-hexane glycol, 3-methyl-1,5-pentanediol, A 3 and 3'-dimethylol heptane, cyclohexane dimethanol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, dipropylene glycol, a glycerol, trimethylol propane, Said poly isocyanate monomer and the above-

mentioned molecular weight An adduct with with a molecular weight [ of pentaerythritol, a sorbitol, etc. ] of less than 200 low-molecular-weight polyol; The polyether polyol of 200-5000, An adduct with polyester polyol, polyether ester polyol, polyester amide polyol, polycarbonate polyol, a polyhydroxy alkane, castor oil, polyurethane polyol, etc. is mentioned.

[0039] These organic poly isocyanate can be used independently, and also two or more sorts can also be used together and used for it.

[0040] In these, aliphatic series diisocyanate, alicycle group diisocyanate, and aroma alicycle group diisocyanate are desirable. As an example of a compound desirable in said aliphatic series diisocyanate, alicycle group diisocyanate, and aroma alicycle group diisocyanate, it is 3-isocyanate methyl, - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate, 1, and 3- or 1, 4-screw (isocyanate methyl) cyclohexane, 1, 3-screw (1-isocyanate-1-methylethyl) benzene, hexamethylene di-isocyanate, etc. are desirable. When said isocyanate is used, since viscosity does not become not much high, it is easy to use the non-hardened material of the potting constituent obtained, and the hardened material is excellent in weatherability.

[0041] As hydroxyl-group content acrylate used for manufacture of said polyurethane acrylate, from the former, if well-known, anything can be used. As an example of said hydroxyl-group content acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxy butyl acrylate, 4-hydroxy cyclohexyl acrylate, caprolactone denaturation hydroxyethyl acrylate, etc. are mentioned, for example.

[0042] Said hydroxyl-group content acrylate can also be used independently, and also two or more sorts can also be used together.

[0043] What is necessary is to make it react by 1.6-2.8 preferably, to have a urethane bond in 1 molecule, and for the equivalent ratio of (NCO/OH) to manufacture first, 1.3-3.5, and the isocyanate whose end is a NCO radical for said polyol and said organic poly isocyanate, and just to make hydroxyl-group content acrylate react after that, in case said polyurethane acrylate is manufactured.

[0044] The above-mentioned reaction can be manufactured on condition that the urethane-ized reaction usually performed using well-known catalysts, such as dibutyltin laurate, stannous octoate, and dibutyl tin acetate. Moreover, depending on the need, solvents, such as ethyl acetate, butyl acetate, an acetone, toluene, and methyl isobutyl ketone, may be used in this case.

[0045] The number of average functional groups in a molecule (f) is  $2.0 < f \leq 2.5$ , and also number average molecular weight is 1000-5000, and the thing of 1.4 - 3.6 mmol/g has [ said polyurethane acrylate obtained by said reaction ] the desirable concentration of a urethane group. The number of functional groups in said molecule means the number of the unreacted NCO radical per molecule, and OH radicals.

[0046] The inclination for the inclination which will become [ a degree of hardness (JIS-A) ] conversely as soft as less than about 50 too much if the inclination for the case where a degree of hardness (JIS-A) exceeds about 80 although it becomes good [ ultraviolet-rays hardenability ] for the number average molecular weight of said polyurethane acrylate to be less than 1000 to come out, to become hard, and for the bending nature of a product to deteriorate arises and another side number average molecular weight exceeds 5000 to appear, and for a \*\* tuck to arise, and also for the viscosity of the potting constituent before hardening to become high too much arises. Moreover, ultraviolet-rays hardenability falls that the number of average functional groups (f) is two or less, the inclination for properties, such as a water resisting property, to deteriorate arises, if the number of the another side aforementioned average functional groups (f) exceeds 2.5, although ultraviolet-rays hardenability becomes good, it will become hard, and the inclination for bending nature to deteriorate will produce it. Moreover, if it becomes soft like the case where molecular weight exceeds 5000 as said urethane group concentration is less than 1.4 mmol/g, it becomes easy to produce \*\* tuck nature and the another side aforementioned urethane group concentration exceeds 3.6 mmol/g, although ultraviolet-rays hardenability as well as the case where molecular weight is less than 1000 etc. becomes good, the inclination which becomes hard too much will arise.

[0047] Next, the reactant diluent which has (B) polymerization nature double bond used as a raw

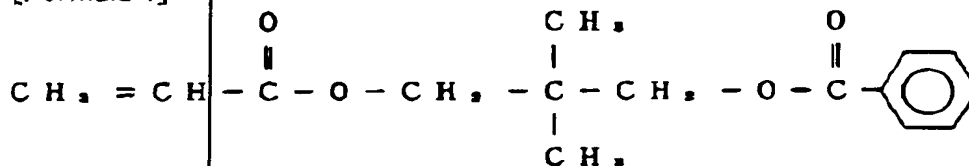
material of the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent concerning this invention is explained.

[0048] Although it is one of the purposes of use to perform viscosity control of a non-hardened potting constituent, as for the reactant diluent which has these double bonds, what does not have a bad influence on the reactivity of the hardened material of a potting constituent, weatherability, chemical resistance, and many other properties is desirable.

[0049] A thing better known than before can be used as a reactant diluent which has said polymerization nature double bond, and the compound of the structure which the acrylic acid (meta) combined with the compound which contains the amino group, a hydroxyl group, an alkoxy group, etc., for example at the esterification reaction and the amidation reaction as these compounds etc. is mentioned. These compounds are divided into the thing of monofunctional, two organic functions, and many organic functions.

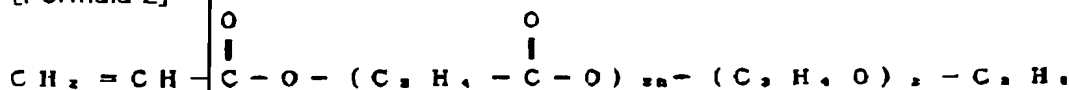
[0050] As an example of said monofunctional polymerization nature diluent For example, methoxy ethylene glycol (meta) acrylate, methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, Nonylphenoxyethyl (meta) acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meta) acrylate, Phenoxy ethyl (meta) acrylate, phenoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, Methoxy polyethylene (meta) acrylate, butoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, Alkyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, Tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, Benzyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, dicyclopentadiene (meta) acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meta) acrylate, a 2-(meta) acryloyloxyethyl-2-hydroxyethyl phthalic acid, 3-acryloyloxy glycerol monochrome (meta) acrylate, 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, A 2-hydroxy-1-(meta) acryloxy-3-(meta) acryloxy propane, Polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Pori epsilon-caprolactone monochrome (meta) acrylate, dialkyl aminoethyl (meta) acrylate, Glycidyl (meta) acrylate, monochrome [2-(meta) acryloyloxyethyl] acid phosphate, TORIFURORO ethyl (meta) acrylate, 2, 2 and 3, and 3-tetra-FURORO propyl (meta) acrylate, 2, 2, 3, 4, 4, and 4-hexa FURORO butyl (meta) acrylate, Perphloro octyl ethyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl oxy-alkyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, tricyclo deca nil (meta) acrylate, Tricyclo DEKANIRU oxy-ethyl (meta) acrylate, isobornyl oxy-ethyl (meta) acrylate, morpholine (meta) acrylate, N-vinyl pyrrolidone, N-vinylpyridine, N-vinyl caprolactone, etc. are mentioned. Moreover, it is [0051] as a monofunctional polymerization nature diluent besides said compound.

[Formula 1]



[0052] The thing ( light acrylate made from Kyoeisha Chemistry BA-104), [0053] which come out and use the neopentyl glycol acrylic-acid benzoate expressed as a principal component

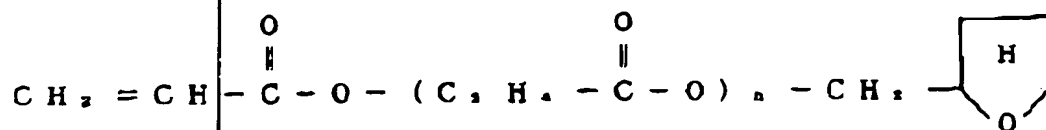
[Formula 2]



(但し、 $n = 0 \sim 5$ )

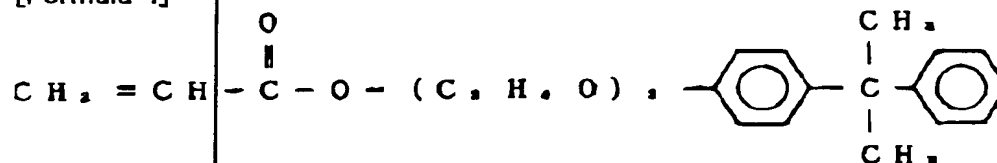
[0054] The ethoxy diethylene-glycol acrylic-acid polymer ester ( bis-coat #190D made from OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY ). [0055] which are come out of and expressed

[Formula 3]

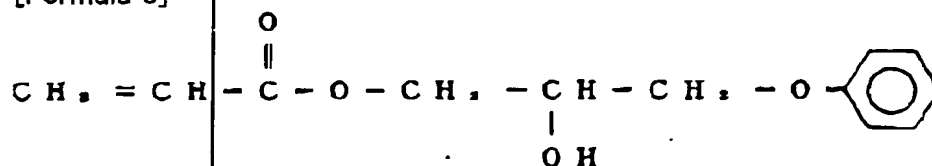


(但し、 $n = 0 \sim 5$ )

[0056] The tetrahydrofurfuryl alcohol acrylic-acid polymer ester (bis-coat #150D made from OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY), [0057] which are come out of and expressed [Formula 4]



[0058] C2 of the alkylene phenol of C6 come out of and expressed - C14 (the following which shows carbon numbers 6-14 -- the same) - C4 The acrylic ester (ARONIKKUSU made from Toagosei Chemical Industry TO-1210) of an alkylene oxide addition product, and [0059] [Formula 5]



[0060] It comes out and the acrylic-acid-2-hydroxy-3-phenyloxy propyl (ARONIKKUSU made from Toagosei Chemical Industry M-5710) expressed is mentioned.

[0061] As an example of the polymerization nature diluent of said two organic functions For example, 2 and 2-dimethyl-3-hydroxypropyl -2, di(meth)acrylate of 2-dimethyl-3-hydroxy propionate, Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, tetra-ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, 1,6-hexanediol acrylic-acid polymer ester, GURISERINJI (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, Neopentyl glycol acrylic-acid polymer ester, the di(meth)acrylate of hydroxy pivalate neopentyl glycol, The acrylic-acid (meta) addition product of the di(meth)acrylate of - (hydroxy ethoxy phenyl) propane. the di(meth)acrylate of tricyclodecanedimethylol, and a 2 and 2 '2, 2'-JI (glycyl oxy-phenyl) propane etc. is mentioned.

[0062] As an example of said polyfunctional polymerization nature diluent of three or more organic functions For example, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, trimethylol propane TORIKISHI ethyl acrylate, Pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, tetramethylolmethane TORI (meta) acrylate, Tetramethylolmethane TORI (meta) acrylate, tris (acryloxy) isocyanate, The Tori (meta) acrylate of tris (hydroxyethyl) isocyanurate, the Tori (meta) acrylate of tris (hydroxypropyl) isocyanurate, triaryl trimellitic acid, triallyl isocyanurate, etc. are mentioned.

[0063] The reactant diluent which has said polymerization nature double bond may be used independently, and may use two or more kinds together.

[0064] Next, (C) photopolymerization initiator used as a raw material of the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent concerning this invention is explained.

[0065] A well-known thing can be used for said photopolymerization initiator from the former. As said photopolymerization initiator, for example 4-dimethylamino benzoic acid, 4-dimethylamino benzoate, A 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, acetophenone diethyl ketal, ARUKOSHIKI acetophenone, benzophenone, 3, and 3-dimethyl-4-methoxybenzophenone, Benzophenone derivatives, such as 4 and 4-dimethoxy benzophenone, 4, and 4-diamino

benzophenone; Benzoylbenzoic acid alkyl, Benzyl derivatives, such as a screw (4-dialkyl aminophenyl) ketone, benzyl, and benzyl methyl ketal; A benzoin, Benzoin derivatives, such as benzoin isobutyl ether; Benzoin iso-propyl ether, 2-hydroxy-2-methylpropiohenone, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, Methyl benzoyl formate, xanthone, a thioxan ton, a thioxan ton derivative, A fluorene, 2 and 4, 6-trimethyl benzoyl diphenyl phosphine oxide, Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide. The 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino propane -1, 2-benzyl-2-dimethylamino -1 -(morpholino phenyl)- Butanone-1 grade is mentioned.

[0066] In these, a 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone [ from the point of excelling in the hardenability of the hardened potting constituent (a cure rate being early) ], 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, 2-hydroxy-2-methylpropiohenone, 2 and 4, 6-trimethyl benzoyl diphenyl phosphine oxide, and methyl benzoyl formate are desirable. Said photopolymerization initiator may be used independently and may use two or more sorts together.

[0067] As for the rate of polyurethane acrylate and a reactant diluent, in the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent which consists of above (A) polyurethane acrylate, a (B) reactivity diluent, and a (C) photopolymerization initiator, it is usually desirable to use at 25 - 60 % of the weight of polyurethane acrylate and 40 - 75% of reactant diluents.

[0068] If the inclination for many physical properties, such as flexibility and chemical resistance, to fall that the rate of said polyurethane acrylate is less than 25 % of the weight arises and the rate of the another side aforementioned polyurethane acrylate exceeds 60 % of the weight, the inclination for viscosity to become high and for handling to become difficult will arise.

[0069] Moreover, the loadings of said photopolymerization initiator have per [ which consists of polyurethane acrylate and a reactant diluent ] ultraviolet-rays hardenability component 100 weight section, and desirable 0.5 - 10 weight section, and its 0.5 - 5 weight section is more desirable.

[0070] If the inclination for hardening the loadings of said photopolymerization initiator to become being under the 0.5 weight section per ultraviolet-rays hardenability component 100 weight section inadequate arises and the loadings of the another side aforementioned photopolymerization initiator exceed 10 weight sections per ultraviolet-rays hardenability component 100 weight section, a superfluous photoinitiator will work as a plasticizer, and if a hardened material becomes weak softly or time amount passes, the inclination a photoinitiator carries out [ an inclination ] bleed out on the surface of a hardened material will arise.

[0071] In addition, in order to promote the photopolymerization reaction by the above-mentioned photopolymerization initiator if needed, thioether system photopolymerization accelerators, such as alkylphosphine system photopolymerization accelerators [ , such as tertiary amine; triphenyl phosphine, ], such as triethylamine and triethanolamine, and p-thiodiglycol, etc. may be added. The addition of these compounds usually has the desirable range per ultraviolet-rays hardenability component 100 weight section and of 0.5 - 10 weight section.

[0072] furthermore, to the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent concerning this invention Besides the component explained above, for example, hydroquinone, the hydroquinone monomethyl ether, Polymerization inhibitor, such as t-butyl hide ROKISHI toluene, 3, 5-G t-butyl-4-hydroxytoluene, Pentaerythrityl-tetrakis-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, Octadecyl-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, Tris (tridecyl) phosphite, tetraphenyldipropyleneglycoldiphosphite, Anti-oxidants, such as triphenyl phosphite, 2-(5-methyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol, 2-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzo triazole, Ultraviolet ray absorbents, such as 2-(3, 5-G t-amyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol, 2, 6, 2', and 6' - hydrolysis inhibitors, such as - tetra-isopropyl diphenyl carbodiimide, -- A dimethyl phthalate, a diethyl phthalate, dibutyl phthalate, a dioctyl phthalate, Phthalic acid benzyl butyl ester, diisodecyl phthalate, dibutyl sebacate, Plasticizers, such as tricresyl phosphate, phosphoric-acid diphenyl cresol, and triphenyl phosphate, Slipping agents, such as methylphenyl silicone, polyoxyethylene alkyl, Polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl ester, Additives, such as surfactants, such as a polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether sulfate salt, alkyl diphenyl ether disulfon acid chloride, and a polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate salt, etc. can be used if needed.

[0073] In order to manufacture said ultraviolet curing mold elasticity potting constituent, the above-mentioned (A) polyurethane acrylate, (B) reactivity diluent, and (C) photopolymerization initiator are first blended at an above-mentioned rate, and sufficient mixing is performed. From the point of workability, the range of 300 - 5000mPa.s has the desirable viscosity in 25 degrees C, and the viscosity of the compound before this hardening usually has the more desirable range of 500 - 2000mPa.s.

[0074] The approach of carrying out potting of the compound of the above viscosity, for example through a quantum bulb as an approach of carrying out potting with a pump is mentioned. Specifically, a dispenser is desirable.

[0075] Moreover, the objects of potting are emblems, such as home electronics, a weak-electric-current product, miscellaneous goods, and automatic exterior parts in the car, a mark, a seal, a touch switch, etc., as mentioned above.

[0076] In addition, although especially the thickness of the paint film in the case of potting is not limited, its 0.5-10mm is usually desirable, and its 0.5-5mm is more desirable.

[0077] Since the thickness of a paint film of said paint film is too thin in less than 0.5mm, if the inclination a blemish becomes easy to attach arises and the thickness of the another side aforementioned paint film exceeds 10mm, the inclination for hardenability to fall will arise.

[0078] In order to stiffen said compound, after carrying out potting of the compound to an emblem etc., precure is immediately carried out with a near ultraviolet ray lamp, a low ultraviolet-rays fluorescent lamp, or a low pressure mercury lamp, and the last hardening is carried out with a high pressure mercury vapor lamp or a metal halide lamp in this back.

[0079] Thus, hardening contraction can be prevented by making it harden in two steps, precure and the last hardening. Therefore, even if it performs potting to the soft emblem made of resin etc., curvature etc. does not arise.

[0080] As said near ultraviolet ray lamp, the thing of the dominant wavelength of 352nm and outputs 0.2-6W can be used. As said near ultraviolet ray lamp, a chemical lamp (\*\*\*\*\* fluorescent lamp) 4 - 40W grade are mentioned, for example. Moreover, it is also possible to use a high pressure mercury vapor lamp, a meta-halide lamp, etc. on the occasion of precure, and if it is made to harden slowly in this case under the low quantity of light (5 - 50 mJ/cm<sup>2</sup>) (namely, short-time exposure), it is also possible to prevent hardening contraction.

[0081]

[Working Example(s) and Comparative Example(s)] Although the example of the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent concerning this invention is explained hereafter, this invention is not limited to the following examples. In addition, the section in an example is the weight section.

[0082] Polytetramethylene ether glycols (number average molecular weight 2000)g [ 1000 ] and 1 and 3-screw (1-isocyanate-1-methylethyl) benzene 256.6g is taught to a [example 1] reaction container, and dibutyltin dilaurate 0.03g is added after a temperature up at 40-50 degrees C, and it was made to react for 3 hours, maintaining this mixed liquor at the temperature of 70-80 degrees C. Next, after cooling said reaction mixture to about 70 degrees C, trimethylol propane 4.5g was added and it was made to react at the temperature of 70-80 degrees C again for 3 hours. In this way, having added tertiary butyl HAIDOROKISHI toluene 0.41g and dibutyltin laurate 0.25g to the reaction mixture which has the obtained urethane group, having reacted by having been dropped further, having 2-hydroxyethyl acrylate 118.3 bet it for about 30 minutes, and keeping whenever [ reaction liquid temperature ] at 55-65 degrees C succeedingly, it reacted until the infrared absorption spectrum of 2250cm<sup>-1</sup> which shows an isocyanate radical was lost (about 5 hours), and the polyurethane acrylate of number average molecular weight 2800 was obtained.

[0083] This polyurethane acrylate 100 section, the tetrahydrofurfuryl acrylate 90 section, and the 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone 5.7 section were mixed, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent A (non-hardened elegance) was prepared.

[0084] Polytetramethylene ether glycol (number average molecular weight 650) 113.8g, polytetramethylene ether glycols (number average molecular weight 2000)g [ 590 ] and 1, and 3-screw (1-isocyanate-1-methylethyl) benzene 265.2g is taught to a [example 2] reaction

container, and dibutyltin dilaurate 0.03g is added after a temperature up at 40–50 degrees C, and it was made to react for 3 hours, maintaining this mixed liquor at the temperature of 70–80 degrees C. Next, after cooling this reaction mixture to 70 degrees C, trimethylol propane 10.3g was added and it was made to react at the temperature of 70–80 degrees C again for 3 hours. In this way, after cooling the reaction mixture which has the obtained urethane group to about 40 degrees C, Tertiary butyl HAIDOROKISHI toluene 0.33g and dibutyltin laurate 0.21g are added. Reacting by furthermore being dropped, 2-hydroxyethyl acrylate 118.3 betting it for about 30 minutes, and keeping whenever [ reaction liquid temperature ] at 55–65 degrees C succeedingly It reacted until the infrared absorption spectrum of  $2250\text{cm}^{-1}$  which shows an isocyanate radical was lost (about 5 hours), and the polyurethane acrylate of number average molecular weight 2300 was obtained.

[0085] This polyurethane acrylate 100 section, the tetrahydrofurfuryl acrylate 90 section, and the 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone 5.7 section were mixed, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent B (non-hardened elegance) was prepared.

[0086] Polytetramethylene ether glycol (number average molecular weight 650) 217.8g, polytetramethylene ether glycols (number average molecular weight 2000)g [ 220 ] and 1, and 3-screw (1-isocyanate-1-methylethyl) benzene 284.7g is taught to a [example 3] reaction container, and dibutyltin dilaurate 0.02g is added after a temperature up at 40–50 degrees C, and it was made to react for 30 minutes, maintaining this mixed liquor at the temperature of 70–80 degrees C. Next, after cooling said reaction mixture to 70 degrees C, trimethylol propane 19.7g was added and it was made to react at the temperature of 70–80 degrees C again for 3 hours. In this way, after cooling the reaction mixture which has the obtained urethane group to about 40 degrees C, Tertiary butyl HAIDOROKISHI toluene 0.26g and dibutyltin laurate 0.15g are added. Reacting by being dropped 2-hydroxyethyl acrylate 118.3 betting it for about 30 minutes, and keeping whenever [ reaction liquid temperature ] at 55–65 degrees C succeedingly It reacted until the infrared absorption spectrum of  $2250\text{cm}^{-1}$  which shows an isocyanate radical was lost (about 5 hours), and the polyurethane acrylate of number average molecular weight 1900 was obtained.

[0087] This polyurethane acrylate 100 section, the tetrahydrofurfuryl acrylate 85 section, and the 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone 5.7 section were mixed, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent C (non-hardened elegance) was prepared.

[0088] Polyurethane acrylate obtained in the [example 4] example 3 The 28.5 sections, light acrylate BA-104 The 11.5 sections, bis-coat #190D The 8.5 sections, ARONIKKUSU TO-1210 The 43.0 sections, ARONIKKUSU M-5710 The 8.5 sections, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone The 2.0 sections were mixed and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent D (non-hardened elegance) was prepared.

[0089] Polytetramethylene ether glycols (number average molecular weight 650)g [ 195 ] and 1 and 3-screw (1-isocyanate-1-methylethyl) benzene 207.7g is taught to a [example 5] reaction container, and dibutyltin dilaurate 0.02g is added after a temperature up at 40–50 degrees C, and it was made to react for 30 minutes, maintaining this mixed liquor at the temperature of 70–80 degrees C. Next, said reaction mixture was cooled to 70 degrees C, and it added trimethylol propane 17.9g, and was made to react at the temperature of 70–80 degrees C again for 3 hours. In this way, after cooling the reaction mixture which has the obtained urethane group to about 40 degrees C, Tertiary butyl HAIDOROKISHI toluene 0.15g and dibutyltin laurate 0.08g are added. Reacting by furthermore being dropped, 2-hydroxyethyl acrylate 82.8 betting it for about 30 minutes, and keeping whenever [ reaction liquid temperature ] at 55–65 degrees C succeedingly It reacted until the infrared absorption spectrum of  $2250\text{cm}^{-1}$  which shows an isocyanate radical was lost (about 5 hours), and the polyurethane acrylate of number average molecular weight 1600 was obtained.

[0090] This polyurethane acrylate 100 section, the tetrahydrofurfuryl acrylate 90 section, and the 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone 5.7 section were mixed, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent E (non-hardened elegance) was prepared.

[0091] Polytetramethylene ether glycols (number average molecular weight 650)g [ 195 ] and 1 and 3-screw (1-isocyanate-1-methylethyl) benzene 317.7g is taught to a [example 6] reaction

container, and dibutyltin dilaurate 0.04g is added after a temperature up at 40–50 degrees C, and it was made to react for 30 minutes, maintaining this mixed liquor at the temperature of 70–80 degrees C. Next, after cooling said reaction mixture to 70 degrees C, trimethylol propane 17.9g was added and it was made to react at the temperature of 70–80 degrees C again for 3 hours. In this way, after cooling the reaction mixture which has the obtained urethane group to about 40 degrees C, Tertiary butyl HAIDOROKISHI toluene 0.21g and dibutyltin laurate 0.12g are added. Reacting by furthermore being dropped, 2-hydroxyethyl acrylate 189.3 betting it for about 30 minutes, and keeping whenever [ reaction liquid temperature ] at 55–65 degrees C succeedingly It reacted until the infrared absorption spectrum of 2250cm<sup>-1</sup> which shows an isocyanate radical was lost (about 5 hours), and the polyurethane acrylate of number average molecular weight 1030 was obtained.

[0092] This polyurethane acrylate 100 section, the tetrahydrofurfuryl acrylate 70 section, and the 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone 5.7 section were mixed, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent F (non-hardened elegance) was prepared.

[0093] Polytetramethylene ether glycol (number average molecular weight 650) 217.8g, polytetramethylene ether glycols (number average molecular weight 2000)g [ 220 ] and 2, and 4-tolylene diisocyanate (coronate T-100 made from Japanese Polyurethane Industrial ) 202.9g and 0.04g of benzoyl chlorides are taught to a [example 7] reaction container, and dibutyltin dilaurate 0.01g is added after a temperature up at 40–50 degrees C, and it was made to react for 30 minutes, maintaining this mixed liquor at the temperature of 60–75 degrees C. Next, after cooling said reaction mixture to 70 degrees C, trimethylol propane 19.7g was added and it was made to react at the temperature of 70–80 degrees C for 3 hours. In this way, after cooling the reaction mixture which has the obtained urethane group to about 40 degrees C, Tertiary butyl HAIDOROKISHI toluene 0.23g and dibutyltin laurate 0.15g are added. Reacting by furthermore being dropped, 2-hydroxyethyl acrylate 118.3 betting it for about 30 minutes, and keeping whenever [ reaction liquid temperature ] at 55–65 degrees C succeedingly It reacted until the infrared absorption spectrum of 2250cm<sup>-1</sup> which shows an isocyanate radical was lost (about 5 hours), and the polyurethane acrylate of number average molecular weight 1750 was obtained.

[0094] This polyurethane acrylate 100 section, the tetrahydrofurfuryl acrylate 85 section, the 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone 2.8 section, and the methyl benzoyl formate 2.8 section were mixed, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent G (non-hardened elegance) was prepared.

[0095] The polyurethane acrylate 100 section of the [example 8] example 3, the tetrahydrofurfuryl acrylate 85 section, the 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone 2.8 section, and the methyl benzoyl formate 2.8 section were mixed, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent H (non-hardened elegance) was prepared.

[0096] They are polytetramethylene ether glycol (number average molecular weight 650) 217.8g, polytetramethylene ether glycol (number average molecular weight 2000) 220g, and 3-isocyanate methyl to a [example 9] reaction container. – 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate 258.9g is taught, and dibutyltin dilaurate 0.02g is added after a temperature up at 40–50 degrees C, and it was made to react for 30 minutes, maintaining this mixed liquor at the temperature of 70–80 degrees C. Next, after cooling this reaction mixture to 70 degrees C, trimethylol propane 19.7g was added and it was made to react at the temperature of 70–80 degrees C again for 3 hours. In this way, after cooling the reaction mixture which has the obtained urethane group to about 40 degrees C, Tertiary butyl HAIDOROKISHI toluene 0.25g and dibutyltin laurate 0.15g are added. Reacting by furthermore being dropped, 2-hydroxyethyl acrylate 118.3 betting it for about 30 minutes, and keeping whenever [ reaction liquid temperature ] at 55–65 degrees C succeedingly It reacted until the infrared absorption spectrum of 2250cm<sup>-1</sup> which shows an isocyanate radical was lost (about 5 hours), and the polyurethane acrylate of number average molecular weight 1850 was obtained.

[0097] This polyurethane acrylate 100 section, the tetrahydrofurfuryl acrylate 85 section, the 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone 2.8 section, and the methyl benzoyl formate 2.8 section were mixed, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent I (non-hardened elegance) was prepared.

[0098] Polytetramethylene ether glycol (number average molecular weight 650) 217.8g, polytetramethylene ether glycols (number average molecular weight 2000)g [ 220 ] and 4, and 4'-methylenebis (cyclohexyl isocyanate) 305.7g is taught to a [example 10] reaction container, and dibutyltin dilaurate 0.02g is added after a temperature up at 40-50 degrees C, and it was made to react for 30 minutes, maintaining this mixed liquor at the temperature of 70-80 degrees C. Next, after cooling said reaction mixture to 70 degrees C, trimethylol propane 19.7g was added and it was made to react at the temperature of 70-80 degrees C again for 3 hours. In this way, after cooling the reaction mixture which has the obtained urethane group to about 40 degrees C, Tertiary butyl HAIDOROKISHI toluene 0.26g and dibutyltin laurate 0.16g are added. Reacting by furthermore being dropped, 2-hydroxyethyl acrylate 118.3 betting it for about 30 minutes, and keeping whenever [ reaction liquid temperature ] at 55-65 degrees C succeedingly It reacted until the infrared absorption spectrum of 2250cm<sup>-1</sup> which shows an isocyanate radical was lost (about 5 hours) and the polyurethane acrylate of number average molecular weight 1950 was obtained.

[0099] This polyurethane acrylate 100 section, the tetrahydrofurfuryl acrylate 85 section, the 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone 2.8 section, and the methyl benzoyl formate 2.8 section were mixed, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent J (non-hardened elegance) was prepared.

[0100] Polytetramethylene ether glycols (number average molecular weight 2000)g [ 1200 ] and 1 and 3-screw (1-isocyanate-1-methylethyl) benzene 244.4g is taught to the [example 1 of comparison] reaction container, and dibutyltin dilaurate 0.03g is added after a temperature up at 40-50 degrees C, and it was made to react for 3 hours, maintaining this mixed liquor at the temperature of 70-80 degrees C. In this way, it was made to react for about 5 hours, adding tertiary butyl HAIDOROKISHI toluene 0.4g and dibutyltin laurate 0.26g, reacting by being dropped further, 2-hydroxyethyl acrylate 81.2 betting it for about 30 minutes, and keeping whenever [ reaction liquid temperature ] at 55-65 degrees C succeedingly, after cooling the reaction mixture which has the obtained urethane group to about 40 degrees C. Next, having added ethyl alcohol 4.69g to said reaction mixture, and keeping reaction mixture at 55-65 degrees C after that, it reacted until the infrared absorption spectrum of 2250cm<sup>-1</sup> which shows an isocyanate radical was lost (about 2 hours), and the polyurethane acrylate of number average molecular weight 4050 was obtained.

[0101] This polyurethane acrylate 100 section, the tetrahydrofurfuryl acrylate 90 section, and the 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone 5.7 section were mixed, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent K (non-hardened elegance) was prepared.

[0102] Polytetramethylene ether glycols (number average molecular weight 650)g [ 195 ] and 1 and 3-screw (1-isocyanate-1-methylethyl) benzene 488.8g is taught to the [example 2 of comparison] reaction container, and dibutyltin dilaurate 0.02g is added after a temperature up at 40-50 degrees C, and it was made to react for 30 minutes, maintaining this mixed liquor at the temperature of 70-80 degrees C. Next, after cooling said reaction mixture to about 70 degrees C, trimethylol propane 44.7g was added and it was made to react at the temperature of 70-80 degrees C again for 3 hours. In this way, after cooling the reaction mixture which has the obtained urethane group to 40 degrees C, Tertiary butyl HAIDOROKISHI toluene 0.3g and dibutyltin laurate 0.2g are added. Reacting by furthermore being dropped, 2-hydroxyethyl acrylate 284 betting it for about 30 minutes, and keeping whenever [ reaction liquid temperature ] at 55-65 degrees C succeedingly It reacted until the infrared absorption spectrum of 2250cm<sup>-1</sup> which shows an isocyanate radical was lost (about 5 hours), and the polyurethane acrylate of number average molecular weight 1050 was obtained.

[0103] This polyurethane acrylate 100 section, the tetrahydrofurfuryl acrylate 80 section, and the 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone 5.4 section were mixed, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent L (non-hardened elegance) was prepared.

[0104] After the approach explained below about the viscosity of the non-hardened ultraviolet curing mold elasticity potting constituent prepared in the <evaluation approach> above-mentioned example and the example of a comparison estimated, it was made to harden by the following approach, hardenability was evaluated, and the approach further explained below about

the property of the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent after hardening estimated.

[0105] (1) viscosity: -- Shibaura system Co., Ltd. -- It measured at 25 degrees C with B mold rotational viscometer of make.

[0106] (2) Hardenability : carry out potting of constituent A-F prepared according to the above-mentioned example so that it may become 2mm in thickness on a glass plate, and use the high pressure mercury vapor lamp of output 80 W/cm, and it is ultraviolet-rays on-the-strength 190 mW/cm<sup>2</sup>. The amount of UV irradiation energy (mJ/cm<sup>2</sup>) until a front face and the interior fully harden was made into measured value.

[0107] (3) Transparency : viewing estimated the appearance, what judged what was judged to be transparent to be a little opaque was made into \*\* using the test piece which measured the above-mentioned hardenability, and what was judged to be opaque was made into x.

[0108] (4) Bending nature : PET film with a thickness of 50 micrometers (polyethylene terephthalate) Potting of the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent which is not hardened [ which relates to an example and the example of a comparison so that thickness may be set to 2mm to the pressure sensitive adhesive sheet which coated white weatherability ink ] is carried out. The high pressure mercury vapor lamp of output 80 W/cm is used for the PET film by which potting was carried out after an exposure for 2 minutes by near ultraviolet ray lamp (it is hereafter described as chemical lamp) 20W. Ultraviolet-rays on-the-strength 190 mW/cm<sup>2</sup> The PET film with which it irradiated (amount of UV irradiation energy 860 mJ/cm<sup>2</sup>), and the hardened ultraviolet curing mold elasticity potting constituent was formed was obtained until a front face and the interior fully hardened. next, it changed into the condition of having bent 180 degrees of these PET films at the outside chip box, bending nature was evaluated, and crack \*\* was made into x when what is not a crack was bent at 0 and 180 degrees, even if bent at 180 degrees.

[0109] (5) Degree of hardness : the thickness produced by the following approach measured the degree of hardness for the hardened material which is 7mm according to a two-sheet pile and JISK6301.

[0110] The production approach of a hardened material: After measuring a constituent so that it may become a polyethylene container with 7mm in thickness, and irradiating for 2 minutes by chemical lamp 20W, a high pressure mercury vapor lamp with an output of 80W [/cm ] is used. Ultraviolet-rays on-the-strength 190 mW/cm<sup>2</sup> Ultraviolet rays are irradiated for about 6 seconds on the front face (the amount of UV-irradiation energy: 1290 mJ/cm<sup>2</sup>). The obtained hardened material was picked out from the polyethylene container, and more nearly further than the rear face of said hardened material, ultraviolet rays were irradiated for about 4 seconds (the amount of UV-irradiation energy: 860 mJ/cm<sup>2</sup>), and it carried out to the determination of hardness.

[0111] (6) Thermal resistance : (4) after carrying out potting to a glass plate by the thickness of 2mm After holding the paint film stiffened on the same conditions as evaluation of bending nature on 80-degree C conditions for 72 hours, natural neglect was carried out for 1 hour, the appearance, the adhesion, and the dimensional change of a paint film were observed, that changeless was made "with no abnormalities", and what change was accepted in was made into x.

[0112] (7) Water resisting property : (6) After being immersed in 25-degree C tap water for 240 hours, natural neglect of the paint film produced on the same conditions as heat-resistant evaluation was carried out for 1 hour, the appearance of a paint film was observed, what was judged to have no change was made "with no abnormalities", and what change was accepted in was made into x.

[0113] (8) Resistance to moist heat : (6) After setting the paint film produced on the same conditions as heat-resistant evaluation under 60 degrees C and the condition of 97% of relative humidity for 168 hours, natural neglect was carried out for 1 hour, the appearance of a paint film was observed, what was judged to have no change was made "with no abnormalities". and what change was accepted in was made into x.

[0114] (9) Warm water-proof nature : (6) After being immersed in 40-degree-C warm water for

24 hours, natural neglect of the paint film produced on the same conditions as heat-resistant evaluation was carried out for 1 hour, the appearance of a paint film was observed, what was judged to have no change was made "with no abnormalities", and what change was accepted in was made into x.

[0115] (10) Detergent-proof nature : (6) It is the household detergent (mama lemon) of ordinary temperature about the paint film produced on the same conditions as heat-resistant evaluation. Two drops were dropped, the detergent was flushed with water after 24-hour neglect, the appearance of a paint film was observed after wiping away water, what was judged to have no change was made "with no abnormalities", and what change was accepted in was made into x.

[0116] (11) Cold energy cycle : (4) Repeat the cold energy cycle by the temperature conditions of (a 80 degree-Cx4 hours -> 25-degree-Cx1 hour -> -20-degree-Cx4 hours -> 25-degree-Cx1 hour) to the paint film produced on the same conditions as bending nature 10 times, and it is performed to it. The appearance of a subsequent paint film was observed, and adhesion was measured, what was judged to have no change was made "with no abnormalities", and what change was accepted in was made into x.

[0117] (12) Weatherability : (6) The paint film produced on the same conditions as heat-resistant evaluation is put into a sunshine weather meter weather meter (black panel 62\*\*3 degrees C, those with rain), and the color difference after 200-hour progress is measured with a transmission method, and is shown as deltaE.

[0118] The number average molecular weight of the urethane acrylate of the potting constituent (K-L) which was prepared in the case of the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent (A-J) which was prepared in the case of the <evaluation result> examples 1-10, and the examples 1-2 of a comparison, the number of functional groups, urethane group concentration, and the above-mentioned measurement result of each property are shown in the following Table 1 and 2.

[0119]

[Table 1]

	紫外硬化型軟質ポテティング組成物（実施例）					
	A	B	C	D	E	F
数平均分子量	3000	2300	1900	1900	1600	1030
官能基数 (F)	2.06	2.14	2.25	2.25	2.31	2.31
ウレタン基濃度 (mol/g)	1.52	1.98	2.71	2.71	3.38	3.63
粘度 (mPa.s)	1500	800	900	900	510	1600
硬化性 (mJ/cm <sup>2</sup> )	1080	860	430	860	270	270
透明性	○	○	○	○	○	○
折り曲げ性	○	○	○	○	○	○
硬度 (JIS A)	53	60	64	66	68	78
耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐湿熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐塩水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐洗剤性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
冷熱サイクル	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

[0120]

[Table 2]

	紫外線硬化型軟質ポッティング組成物 (実施例)				ポッティング組成物 (比較例)	
	G	H	I	J	K	L
数平均分子量	1750	1900	1850	1950	4000	1050
官能基数 (F)	2.25	2.25	2.25	2.25	1.86	2.53
ウレタン基濃度 (mmol/g)	2.99	2.71	2.79	2.69	1.31	3.95
粘度 (mPa.s)	800	900	920	2700	3000	1100
硬化性 (mJ/cm <sup>2</sup> )	430	430	430	430	2580	210
透明性	○	○	○	○	○	○
折り曲げ性	○	○	○	○	○	×
硬度 (JIS A)	69	64	69	71	45	90
耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	×	異常なし
耐湿熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	×	異常なし
耐温水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	×	異常なし
耐洗剤性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	×	異常なし
冷熱サイクル	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	×
耐候性 (ΔE)	11	3.0	3.5	2.6	3.1	3.7

[0121] Although ultraviolet curing mold elasticity potting constituent A-F concerning the example shown in the above-mentioned table 1 changes the number of functional groups with 2.06-2.31, many properties which the degree of hardness could also be changed with 53-78, and were indicated in Table 1 according to change of said number of functional groups are good also in any. That is, the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent concerning an example excels [ hardened material ] in \*\*\*\*\* softly (JIS-A:50-80), and it can adjust the softness easily, its cure rate is quick, is transparent, has flexibility, and is excellent in many properties, such as thermal resistance, a water resisting property, resistance to moist heat, warm water-proof nature, detergent-proof nature, and a cold energy cycle.

[0122] Since the potting constituent K applied to the example of a comparison shown in the above-mentioned table 2 on the other hand has the number of functional groups too as small as 1.86, it is inferior to hardenability and its properties, such as a water resisting property, are not good, either. Moreover, since the potting constituent L concerning the example of a comparison has the number of functional groups too as large as 2.53, its degree of hardness of a hardened material was too large, bent it, and was inferior to a sex in it, and change has produced it in the paint film also in the cold energy cycle etc.

[0123] Moreover, ultraviolet curing mold elasticity potting constituent G-J concerning the example shown in the above-mentioned table 2 mixes the polyurethane acrylate 100 section which the diisocyanate component was changed and compounded, and also manufactured

polyurethane acrylate on the same conditions as an example 3. and was obtained, the tetrahydrofurfuryl acrylate 85 section, the 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone 2.8 section, and the methyl benzoyl formate 2.8 section, prepares an ultraviolet curing mold elasticity potting constituent, and is also performing weatherproof measurement in this case.

[0124] Also in this case, ultraviolet curing mold elasticity potting constituent G-H concerning an example excels [ hardened material ] in \*\*\*\*\* softly (JIS-A:50-80), and it can adjust that softness easily, its cure rate is quick, is transparent, has flexibility, and is excellent in many properties, such as thermal resistance, a water resisting property, resistance to moist heat, warm water-proof nature, detergent-proof nature, a cold energy cycle, and weatherability. However, about the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent G, since 2 and 4-tolylene diisocyanate is used, weatherability is falling a little.

[0125]

[Effect of the Invention] If it is in the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent (1) concerning this invention (A) Since the polyurethane acrylate which has the number of average functional groups in a molecule (f) in the range of  $2.0 < f \leq 2.5$ , the reactant diluent which has (B) polymerization nature double bond, and (C) photopolymerization initiator are made to come to react It is soft, and excels in feel nature, and the softness can be adjusted easily. A cure rate is quick, it is transparent, there is flexibility, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent excellent in many properties, such as thermal resistance, a water resisting property, resistance to moist heat, warm water-proof nature, detergent-proof nature, a cold energy cycle, and weatherability, can be offered.

[0126] Moreover, if it is in the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent (2) concerning this invention, since degrees of hardness (JIS-A) are 50-80 in the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent of the above-mentioned (1) publication, the softness of a hardened material besides the effectiveness of the above-mentioned (1) publication is adjusted moderately, and can offer the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent excellent in especially the feel etc.

[0127] Moreover, if it is in the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent (3) concerning this invention In an ultraviolet curing mold elasticity potting constituent the above (1) or given in (2), since urethane group concentration is 1.4 - 3.6 mmol/g The viscosity of said potting constituent before hardening besides the effectiveness of the above-mentioned (1) publication can serve as a suitable value, a thick film can be easily formed in the case of potting, and said hardened potting constituent can also maintain 50-80 for a degree of hardness (JIS-A).

[0128] Moreover, if it is in the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent (4) concerning this invention In an ultraviolet curing mold elasticity potting constituent given [ above-mentioned ] in (1) - (3) Since polyurethane acrylate has a ether group in a molecule and the polyether polyol and molecular weight the molecular weight of whose is 200-4000 use low-molecular-weight polyol of 62-200 as a raw material Properties, such as the degree of hardness, can be easily adjusted by adjusting the amount of said two sorts besides the effectiveness of the above-mentioned (1) publication of polyols.

[0129] Moreover, if it is in the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent (5) concerning this invention In an ultraviolet curing mold elasticity potting constituent given [ above-mentioned ] in (1) - (4) Since it comes to blend per [ which becomes 25 - 60 % of the weight of polyurethane acrylate from 40 - 75% of reactant diluents which have a polymerization nature double bond ] ultraviolet-rays hardenability component 100 weight section, the photopolymerization initiator 0.5 - 10 weight sections A cure rate besides the effectiveness of the above-mentioned (1) publication is more quick, and said potting constituent which is excellent with various properties can be offered.

[0130] Moreover, if it is in the manufacture approach of the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent concerning this invention (A) Polyurethane acrylate which has the number of average functional groups in a molecule (f) in the range of  $2.0 < N \leq 2.5$ , (B) The viscosity in 25 degrees C containing the reactant diluent and (C) photopolymerization initiator which have a polymerization nature double bond the non-hardened potting constituent of 300 - 5000mPa.s Near ultraviolet ray lamp, Since precure is carried out with a low ultraviolet-rays fluorescent

lamp or a low pressure mercury lamp and the last hardening is carried out with a high pressure mercury vapor lamp or a metal halide lamp after that There is little hardening contraction and it excels in ~~\*\*\*\*\*~~ softly (JIS-A:50-80). A cure rate is quick, it is transparent, there is flexibility, and the ultraviolet curing mold elasticity potting constituent which is excellent in many properties, such as thermal resistance, a water resisting property, resistance to moist heat, warm water-proof nature, detergent-proof nature, a cold energy cycle, and weatherability, can be manufactured.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-48830

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 290/06

// C 0 8 G 18/67

識別記号

MRX

NFA

庁内整理番号

F I

C 0 8 F 290/06

C 0 8 G 18/67

MRX

NFA

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平7-198703

(22) 出願日

平成7年(1995)8月3日

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72) 発明者 小谷 励一

兵庫県三田市つつじが丘南2-13-11

(72) 発明者 山崎 久弥

大阪府茨木市水尾4丁目3番18号

(72) 発明者 西村 光弘

大阪府大阪市東淀川区大桐1丁目16番2号

(74) 代理人 井理士 井内 龍二

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型軟質ポッティング組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の紫外線硬化型のポッティング組成物では、この組成物中に含まれるポリウレタンアクリレートの原料としてジオールとジイソシアネートとの反応により合成したポリウレタンを使用しているが、官能基数が2に固定されているため、硬化物の強靱さを保った状態で軟らかさを調節するのが難しい。

【解決手段】 紫外線硬化型軟質ポッティング組成物を

(A) 分子中の平均官能基数 (f) が2.  $0 < f \leq 2$ .

5の範囲にあるポリウレタンアクリレート、(B) 重合性二重結合を有する反応性希釈剤及び (C) 光重合開始剤を反応させてなるものとする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子中の平均官能基数 ( $f$ ) が  $2.0 < f \leq 2.5$  の範囲にあるポリウレタンアクリレート、(B) 重合性二重結合を有する反応性希釈剤及び (C) 光重合開始剤を反応させてなる紫外線硬化型軟質ポッティング組成物。

【請求項2】 硬度 (JIS-A) が50～80である請求項1記載の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物。

【請求項3】 ポリウレタンアクリレート中のウレタン基濃度が1.4～3.6mmol/gである請求項1又は請求項2記載の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物。

【請求項4】 ポリウレタンアクリレートが、分子中にエーテル基を有し、その分子量が200～4000であるポリエーテルポリオール及び分子量が62～200の低分子量ポリオールを原料とするものである請求項1～3のいずれかの項に記載の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物。

【請求項5】 ポリウレタンアクリレート25～60重量%と、重合性二重結合を有する反応性希釈剤40～75%とからなる紫外線硬化性成分100重量部当たり、光重合開始剤0.5～10重量部を配合してなる請求項1～4のいずれかの項に記載の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物。

【請求項6】 (A) 分子中の平均官能基数 ( $f$ ) が  $2.0 < f \leq 2.5$  の範囲にあるポリウレタンアクリレート、(B) 重合性二重結合を有する反応性希釈剤及び (C) 光重合開始剤を含有する25℃に於ける粘度が300～5000mPa・sの未硬化ポッティング組成物を近紫外線ランプ、低紫外線蛍光灯、または低圧水銀灯等で予備硬化させ、その後高圧水銀灯、又はメタルハライドランプで最終硬化させることを特徴とする紫外線硬化型軟質ポッティング組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は紫外線硬化型軟質ポッティング組成物及びその製造方法に関し、より詳細には自動車等の裝飾部品のポッティングに用いられる紫外線硬化型軟質ポッティング組成物及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 裝飾用記章等に用いられるポッティング用樹脂は、基材に厚膜塗装されることで、レンズ効果により一層のボリューム感と深みを与えることから、現在、例えば家電製品、電気製品、雑貨、自動車内外装部品等のエンブレム、マーク、シール、タッチスイッチ等に展開されている。

【0003】 これらポッティング用樹脂として、耐候性、耐久性等に優れる2液硬化型のポリウレタン樹脂が従来より使用されている。

【0004】 しかしながら、前記2液硬化型ポリウレタン樹脂は、使用の際に2液を混合しなければならないため、取り扱いが容易でない他、硬化に時間がかかる等の問題点を有している。

【0005】 一方、近年、省エネルギー、作業性向上、生産性向上等の理由により、紫外線硬化型の樹脂組成物が多用されるようになってきており、ポッティング剤としても紫外線硬化型の樹脂が提案されている（特開昭63-86714号公報）。

【0006】 前記公報に記載された発明においては、ポッティング組成物として、ポリウレタンアクリレート、ビスフェノール型エポキシアクリレート、ヒドロキシル基を含有する（メタ）アクリレート、及びアクリルアミドを含有するものを使用することが提案されており、前記発明の効果として、前記ポッティング組成物の硬化速度が早いこと、厚膜で硬化可能であること、硬化膜は透明であること、折り曲げ性、韌性に優れていること等が挙げられている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記ポッティング用組成物中に含まれるポリウレタンアクリレートの原料として、ジオールとジイソシアネートとの反応により合成したポリウレタンを使用しているため、官能基数は2に固定される。このような官能基数が2のポリウレタンアクリレートを使用した場合、紫外線硬化性は余り良好とは言えず、硬化物の強靱さを保った状態で軟らかさを調節するのも容易でないという課題があった。

【0008】 また前記発明においては、重合開始剤又は希釈剤としてアクリルアミドを使用しているため、耐候性が余り良好でなく、黄変し易いという課題もあった。

【0009】 本発明はこのような課題に鑑みなされたものであり、硬化物が軟らかく（JIS-A硬度：50～80）、その軟らかさを容易に調整することができ、硬化性が速く、透明で屈曲性があり、耐熱性、耐水性、耐湿熱性、耐温水性、耐洗剤性、冷熱サイクル及び耐候性等の諸特性に優れた紫外線硬化型軟質ポッティング組成物及びその製造方法を提供することを目的としている。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物は、(A) 分子中の平均官能基数 ( $f$ ) が  $2.0 < f \leq 2.5$  の範囲にあるポリウレタンアクリレート、(B) 重合性二重結合を有する反応性希釈剤及び (C) 光重合開始剤を反応させてなることを特徴としている (1)。

【0011】 また、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物は、上記 (1) 記載の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物において、硬度 (JIS-A) が50～80であることを特徴としている (2)。

【0012】 また、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッ

10

20

30

40

50

ティング組成物は、上記(1)又は(2)記載の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物において、ポリウレタンアクリレート中のウレタン基濃度が1.4～3.6mmol/gであることを特徴としている(3)。

【0013】また、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物は、上記(1)～(3)記載の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物において、ポリウレタンアクリレートが、分子中にエーテル基を有し、その分子量が200～4000であるポリエーテルポリオール及び分子量が62～200の低分子量ポリオールを原料とするものであることを特徴としている(4)。

【0014】また、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物は、上記(1)～(4)記載の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物において、ポリウレタンアクリレート25～60重量%と、重合性二重結合を有する反応性希釈剤40～75%とからなる紫外線硬化性成分100重量部当たり、光重合開始剤0.5～10重量部を配合してなることを特徴としている(5)。

【0015】また、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物の製造方法は、(A)分子中の平均官能基数( $f$ )が $2.0 < f \leq 2.5$ の範囲にあるポリウレタンアクリレート、(B)重合性二重結合を有する反応性希釈剤及び(C)光重合開始剤を含有する25℃に於ける粘度が300～5000mPa・sの未硬化ポッティング組成物を近紫外線ランプ、低紫外線蛍光灯、または低圧水銀灯等で予備硬化させ、その後高圧水銀灯、又はメタルハライドランプで最終硬化させることを特徴としている。

【0016】

【発明の実施の形態】まず、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物の原料として用いられる(A)平均官能基数( $f$ )が $2.0 < f \leq 2.5$ の範囲にあるポリウレタンアクリレートについて説明する。

【0017】本発明で用いられる(A)ポリウレタンアクリレートは、例えば有機ポリイソシアネート、ポリオール及び水酸基含有アクリレートを常法に従ってウレタン化反応させることにより得られるものである。

【0018】前記ポリウレタンアクリレートの製造に用いられるポリオールとしては、例えば分子量が200～4000のポリエーテルポリオール、分子量が62～200の低分子量ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシアルカン、ひまし油、ポリウレタンポリオール等が挙げられる。

【0019】前記ポリエーテルポリオールの分子量が200未満では、得られるポリウレタンアクリレートの分子量が小さくなりすぎるため、硬化物が硬くなる傾向が生じ、他方前記ポリエーテルポリオールの分子量が4000を超えると、逆に得られるポリウレタンアクリレ

ートの分子量が大きくなりすぎ、硬化物が柔らかくなりすぎる場合がある。前記低分子量ポリオールの分子量が200を超えると、ポリエーテルポリオールに低分子量ポリオールを添加しても分子量を調整するのが難しくなる傾向が生じる。また、平均官能基数( $f$ )を $2.0 < f \leq 2.5$ に調節するために、3個以上の前記低分子量ポリオールを使用するのが好ましい。

【0020】前記ポリエーテルポリオールとは、分子中にエーテル基を有し、末端にOH基を2個以上有する化合物をいい、前記ポリエーテルポリオールの具体例としては、例えばポリエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、プロピレンオキサイドとエチレンオキシサイドの共重合体、テトラヒドロフランとプロピレンオキサイドとの共重合体、ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加体等が挙げられる。なお、本明細書においてポリオールとは、OH基を2個以上有するアルコールをいうものとする。

【0021】これらポリエーテルポリオールの市販品については、①ポリエチレングリコールとして、例えば三洋化成社製の「PEG 600」、「PEG 1000」、「PEG 2000」等が挙げられ、②ポリプロピレングリコールとして、例えば三井東圧化学社製の「PPGジオール 1000」、「PPGジオール 2000」、「PPGジオール 3000」、旭硝子社製の「エクセノール 1020」、「エクセノール 2020」、「エクセノール 3020」等が挙げられ、③ポリテトラメチレンエーテルグリコールとして、例えば保土谷化学社製の「PTG 650」、「PTG 850」、「PTG 1000」、「PTG 2000」、「PTG 4000」等が挙げられ、④プロピレンオキサイドとエチレンオキシサイドの共重合体として、例えば三井東圧化学社製の「ED-28」、旭硝子社製の「エクセノール 510」等が挙げられ、⑤テトラヒドロフランとプロピレンオキシサイドの共重合体として、例えば保土谷化学社製の「PPTG 1000」、「PPTG 2000」、「PPTG 4000」、日本油脂社製の「ユニセーフ DCB-1100」、「ユニセーフ DCB-1800」等が挙げられ、⑥テトラヒドロフランとエチレンオキシサイドの共重合体として、例えば日本油脂社製の「ユニセーフ DC-1100」、「ユニセーフ DC-1800」等が挙げられ、⑦ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加体として、例えば日本油脂社製の「ユニオール DA-400」、「ユニオール DA-700」等が挙げられ、⑧ビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加体として、例えば日本油脂社製の「ユニオール DB-400」等が挙げられる。

【0022】これらの中では、ポリテトラメチレンエーテルグリコールが基材への密着性の他、耐水性等の諸物

性に優れるポッティング組成物を得ることができる点から好ましい。また、ポリテトラメチレンエーテルグリコールの平均分子量は2500~4000が好ましく、5000~20000のものがさらに好ましい。

【0023】前記した分子量が62~200の低分子量ポリオールの実例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール等のグリコール類：グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0024】前記ポリエステルポリオールの具体例としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の二塩基酸、前記二塩基酸のジアルキルエステル又はそれらの混合物と、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3'-ジメチロールヘブタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のグリコール類もしくはそれらの混合物とを反応させて得られるポリエステルポリオール：ポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリ(β-メチル-γ-バレロラクトン)等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0025】前記ポリエーテルエステルポリオールの具体例としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の二塩基酸、前記二塩基酸のジアルキルエステル又はそれらの混合物と、前記ポリエステルポリオールとを反応させて得られるポリエーテルエステルポリオール等が挙げられる。

【0026】前記ポリエステルアミドポリオールの具体例としては、例えば上記した前記ポリエステルポリオール又は前記ポリエーテルエステルポリオールを得るためのポリエステル化反応に際し、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアミノ基を有する脂肪族ジアミンを前記原料と併せて反応させることにより得られるもの等が挙げられる。

【0027】前記ポリカーボネートポリオールの具体例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 8-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、及び水添ビスフェノールAの中から選ばれた1種又

は2種以上のグリコールと、例えばジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、ホスゲン等との反応によって得られるもの等が挙げられる。

【0028】前記ポリヒドロキシアルカンとしては、例えばブタジエン、ブタジエンとアクリルアミド等とを共重合して得られる液状ゴム等が挙げられる。

【0029】前記ポリウレタンポリオールとは、1分子中にウレタン結合を有するポリオールをいい、このポリウレタンポリオールとしては、例えば前記した分子量2000~5000のポリエーテルポリオール、前記ポリエステルポリオール、前記ポリエーテルエステルポリオール等と、後述する有機ポリイソシアネートとを(NCO/OH)のモル比が1未満、好ましくは0.9以下で反応させることにより得られるもの等が挙げられる。

【0030】これらポリオールは、単独で使用することもできる他、2種以上を併用して用いることもできる。

【0031】また、これらのなかでは、ウレタンアクリレートの低粘度化及び基材への密着性の点から分子量が2000~4000のポリエーテルポリオールが好ましく、またウレタンアクリレートの分子量を調節し、架橋密度を上げることで硬度の調節が可能な点から分子量が62~200の低分子量ポリオールが好ましい。また、分子中の官能基数を調整するため、前記ポリエーテルポリオールと3価の低分子量ポリオールとを併用するのがより好ましい。

【0032】前記ポリエーテルポリオールの好ましい具体例としては、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられ、前記低分子量ポリオールの好ましい具体例としては、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられる。

【0033】前記ポリウレタンアクリレートの製造に用いられる有機ポリイソシアネートとしては、例えば脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネート（以下、単にポリイソシアネートと記す）等が挙げられる。

【0034】前記脂肪族ジイソシアネートとしては、例えばトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート等が挙げられる。

【0035】前記脂環族ジイソシアネートとしては、例えば1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 4-

ーシクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-又は1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等が挙げられる。

【0036】前記芳香脂族ジイソシアネートとしては、例えば1, 3-もしくは1, 4-キシレンジイソシアネート又はそれらの混合物、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-もしくは1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン又はそれらの混合物等が挙げられる。

【0037】前記芳香族ジイソシアネートとしては、例えばm-フェレンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等が挙げられる。

【0038】前記ポリイソシアネートとしては、例えばトリフェニルメタン-4, 4', 4'-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン等の有機トリイソシアネート；4, 4'-ジフェニルジメチルメタン-2, 2'-5, 5'-テトライソシアネート等の有機テトライソシアネート等のポリイソシアネート単量体；前記ポリイソシアネート単量体から誘導されたダイマー、トリマー、ピウレット、アロファネート；炭酸ガスと前記ポリイソシアネートとから得られる2, 4, 6-オキサジアジントリオン環を有するポリイソシアネート；前記ポリイソシアネート単量体とエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の分子量200未満の低分子量ポリオールとの付加体；前記ポリイソシアネート単量体と上記した分子量が200~5000のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシアルカン、ひまし油、ポリウレタンポリオール等との付加体等が挙げられる。

【0039】これら有機ポリイソシアネートは、単独で使用するこ

ともできる。

【0040】これらの中では、脂族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、及び芳香脂環族ジイソシアネートが好ましい。前記脂族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、及び芳香脂環族ジイソシアネートの中で、好ましい化合物の具体例としては、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1, 3-又は1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、ヘキサメチレンジイソシアネート等が好ましい。前記イソシアネートを使用した場合、得られるポッティング組成物の未硬化物は粘度が余り高くないので使用し易く、硬化物は耐候性に優れている。

【0041】前記ポリウレタンアクリレートの製造に用いられる水酸基含有アクリレートとしては、従来から公知のものであればいずれのものも使用することができる。前記水酸基含有アクリレートの具体例としては、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシルアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート等が挙げられる。

【0042】前記水酸基含有アクリレートも単独で使用するこ

【0043】前記ポリウレタンアクリレートを製造する際には、まず前記ポリオールと前記有機ポリイソシアネートとを(NCO/OH)の当量比が1, 3~3, 5、好ましくは1, 6~2, 8で反応させて、1分子中にウレタン結合を有し、末端がNCO基であるイソシアネートを製造し、その後、水酸基含有アクリレートを反応させればよい。

【0044】上記反応は、ジブチル錫ラウレート、スタナスオクトエート、ジブチル錫アセテート等の公知の触媒を用い、通常行われるウレタン化反応の条件で製造することができる。また、この際、必要によっては、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、トルエン、メチルイソブチルケトン等の溶媒を使用してもよい。

【0045】前記反応により得られる前記ポリウレタンアクリレートは、分子中の平均官能基数( $f$ )が $2, 0 < f \leq 2, 5$ である他、数平均分子量が1000~5000で、ウレタン基の濃度が1, 4~3, 6mmol/gのものが好ましい。前記分子中の官能基数とは、1分子当たりの未反応のNCO基及びOH基の数をいう。

【0046】前記ポリウレタンアクリレートの数平均分子量が1000未満であると、紫外線硬化性は良好となるものの、硬度(JIS-A)が約80を超える場合がでて硬くなり、製品の折り曲げ性が劣化する傾向が生じ、他方数平均分子量が5000を超えると逆に硬度

(JIS-A)が約50未満と軟らかくなり過ぎる傾向が表われ、残タックが生ずる他、硬化前のポッティング組成物の粘度が高くなりすぎる傾向が生じる。また平均官能基数(f)が2以下であると、紫外線硬化性が低下し、耐水性等の特性が劣化する傾向が生じ、他方前記平均官能基数(f)が2.5を超えると紫外線硬化性は良好になるものの硬くなり、折り曲げ性が劣化する傾向が生じる。また前記ウレタン基濃度が1.4mmol/g未満であると分子量が5000を超えた場合と同様に軟らかくなり残タック性が生じ易くなり、他方前記ウレタン基濃度が3.6mmol/gを超えると、分子量が1000未満の場合と同様に、紫外線硬化性等は良好になるが、硬くなりすぎる傾向が生じる。

【0047】次に、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物の原料として用いられる(B)重合性二重結合を有する反応性希釈剤について説明する。

【0048】これらの二重結合を有する反応性希釈剤は、未硬化のポッティング組成物の粘度調整を行うのが使用目的の一つであるが、ポッティング組成物の硬化物の反応性、耐候性、耐薬品性及びその他の諸特性に悪影響を与えないものが好ましい。

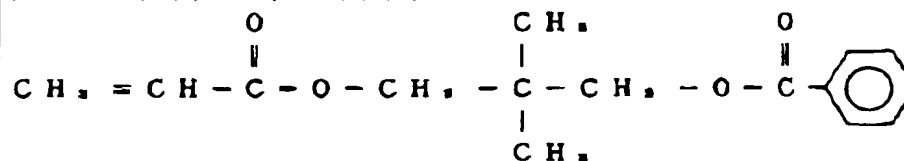
【0049】前記重合性二重結合を有する反応性希釈剤としては、従来より公知のものを使用することができ、これらの化合物としては、例えばアミノ基、水酸基、アルコキシ基等を含む化合物に(メタ)アクリル酸がエステル化反応及びアミド化反応で結合した構造の化合物等が挙げられる。これらの化合物は単官能、2官能、及び多官能のものに分けられる。

【0050】前記単官能の重合性希釈剤の具体例としては、例えばメトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレン(メタ)アクリレート、ブト

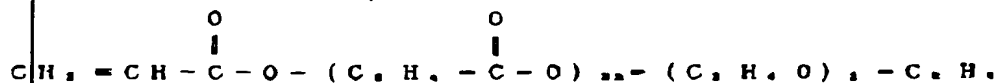
キシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、3-アクリロイルオキシグリセリンモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロパン、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリε-カプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]アシッドホスフェート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフロロブチル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシアルキル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルカプロラクトン等が挙げられる。また、前記化合物の他、単官能重合性希釈剤として、

【0051】

【化1】



【0052】で表されるネオペンチルグリコールアクリル酸安息香酸エステルを主成分とするもの(共栄社化学(株)製 ライトアクリレート BA-104)、

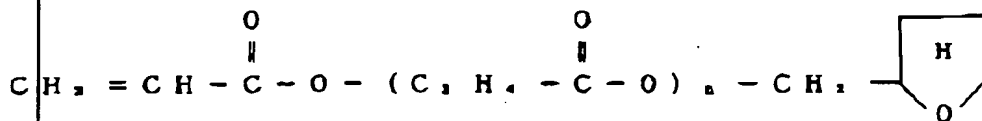


(但し、n = 0 ~ 5)

【0053】

【化2】

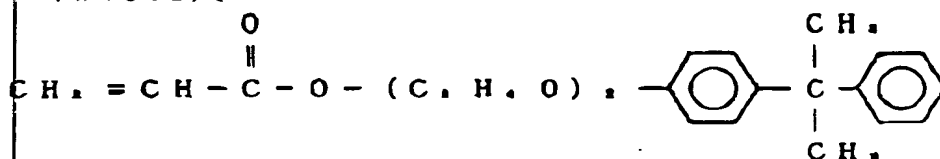
【0054】で表されるエトキシジエチレングリコール  
アクリル酸多量体エステル（大阪有機化学工業（株）製  
ビスコート#190D）、



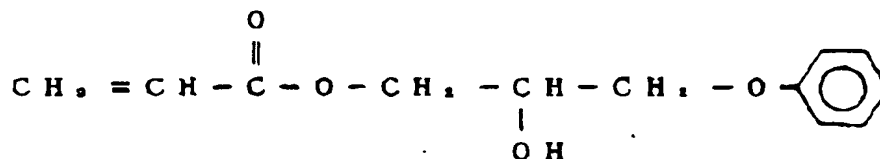
(18 L, n = 0 ~ 5)

【0056】で表されるテトラヒドロフルフリルアルコ 10  
ールアクリル酸多量体エステル（大阪有機化学工業  
（株）製 ビスコート#150D）。

【0055】  
【化3】



【0058】で表されるC<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>（炭素数6～14を示す、以下同様）のアルキレンフェノールのC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub> 20  
のアルキレンオキサイド付加物のアクリル酸エステル  
（東亞合成化学工業（株）製 アロニックス T O-1



210) .  
【0059】  
【化5】

【0060】で表されるアクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(東亜合成化学工業(株) 30 製 アロニックス M-5710)等も挙げられる。

【0061】前記2官能の重合性希釈剤の具体例としては、例えば2，2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2，2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートのジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1，4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1，6-ヘキサンジオールアクリル酸多量体エステル、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアクリル酸多量体エステル、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのジ(メタ)アクリレート、2，2'-(ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリレート、トリクロロエチレンジメチロールのジ(メタ)アクリレート、2，2'-ジ(グリシロキシフェニル)プロパンの(メタ)アクリル酸付加物

等が挙げられる。

【0062】前記3官能以上の多官能重合性希釈剤の具体例としては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチルアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシ)イソシアネート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシプロピル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリット酸、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。

【0063】前記重合性二重結合を有する反応性希釈剤は、単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0064】次に、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物の原料として用いられる（C）光重合開始剤について説明する。

【0065】前記光重合開始剤は、従来から公知のもの

を使用することができる。前記光重合開始剤としては、例えば4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エステル、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、アセトフェノンジエチルケタール、アルコシキアセトフェノン、ベンゾフェノン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4, 4-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；ベンゾイル安息香酸アルキル、ビス(4-ジアルキルアミノフェニル)ケトン、ベンジル、ベンジルメチルケタール等のベンジル誘導体；ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン誘導体；ベンゾインイソプロピルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルベンゾイルフォーマイト、キサントン、チオキサントン、チオキサントン誘導体、フルオレン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1, 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(モルホリノフェニル)プロパン-1等が挙げられる。

【0066】これらの中では、硬化したポッティング組成物の硬化性に優れる(硬化速度が早い)点から、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、メチルベンゾイルフォーマイトが好ましい。前記光重合開始剤は単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

【0067】上記のような(A)ポリウレタンアクリレート、(B)反応性希釈剤及び(C)光重合開始剤から構成される紫外線硬化型軟質ポッティング組成物において、通常、ポリウレタンアクリレートと反応性希釈剤の割合はポリウレタンアクリレート25~60重量%、反応性希釈剤40~75%で用いるのが好ましい。

【0068】前記ポリウレタンアクリレートの割合が25重量%未満であると、可撓性及び耐薬品性等の諸物性が低下する傾向が生じ、他方前記ポリウレタンアクリレートの割合が60重量%を超えると、粘度が高くなりハンドリングが難しくなる傾向が生じる。

【0069】また、前記光重合開始剤の配合量は、ポリウレタンアクリレートと反応性希釈剤とからなる紫外線硬化性成分100重量部当たり、0.5~10重量部が好ましく、0.5~5重量部がより好ましい。

【0070】前記光重合開始剤の配合量が紫外線硬化性成分100重量部当たり0.5重量部未満であると、硬化が不十分となる傾向が生じ、他方前記光重合開始剤の配合量が紫外線硬化性成分100重量部当たり10重量部を超えると、過剰の光開始剤が可塑剤として働き、硬

化物が柔らかく脆くなったり、時間が経過すると硬化物の表面に光開始剤がブリードアウトする傾向が生じる。

【0071】なお、必要に応じて、上記の光重合開始剤による光重合反応を促進するために、例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン等の第3級アミン；トリフェニルホスフィン等のアルキルホスフィン系光重合促進剤、p-チオジグリコール等のチオエーテル系光重合促進剤等を添加してもよい。これらの化合物の添加量は、通常、紫外線硬化性成分100重量部当たり、0.5~10重量部の範囲が好ましい。

【0072】さらに、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物には、以上説明した成分の他に、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、t-ブチルハイドロキソトルエン等の重合禁止剤、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキソトルエン、ペンタエリスリチル-テトラキス-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリス(トリデシル)ホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、トリフェニルホスファイト等の酸化防止剤、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等の紫外線吸収剤、2, 6, 2', 6'-テトライソプロピルジフェニルカルボジイミド等の加水分解防止剤、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソデシル、セバチン酸ジブチル、リン酸トリクレシル、リン酸ジフェニルクレゾール、リン酸トリフェニル等の可塑剤、メチルフェニルシリコーン等のスリップ剤、ポリオキシエチレンアルキル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩等の界面活性剤等の添加剤等を必要に応じて使用することができる。

【0073】前記紫外線硬化型軟質ポッティング組成物を製造するには、まず、上記した(A)ポリウレタンアクリレート、(B)反応性希釈剤及び(C)光重合開始剤を上記の割合で配合し、十分な混合を行う。この硬化前の配合物の粘度は、作業性の点から、通常、25℃に於ける粘度が300~5000mPa・sの範囲が好ましく、500~2000mPa・sの範囲がより好ましい。

【0074】前記のような粘度の配合物をポッティングする方法としては、例えばポンプにより定量バルブを通

10

20

30

40

50

してポッティングする方法が挙げられる。具体的にはディスプレイが好ましい。

【0075】また、ポッティングの対象は、前述したように家電製品、家電製品、雑貨、自動車内外装部品等のエンブレム、マーク、シール、タッチスイッチ等である。

【0076】なお、ポッティングの際の塗膜の厚さは特に限定されるものではないが、通常0.5～10mmが好ましく、0.5～5mmがより好ましい。

【0077】前記塗膜の厚さが0.5mm未満では、塗膜が薄過ぎるため傷がつき易くなる傾向が生じ、他方前記塗膜の厚さが10mmを超えると硬化性が低下する傾向が生じる。

【0078】前記配合物を硬化させるには、エンブレム等に配合物をポッティングした後、すぐに近紫外線ランプ、低紫外線蛍光灯、又は低圧水銀灯等で予備硬化させ、かかる後に高圧水銀灯、又はメタルハイドランプで最終硬化させる。

【0079】このように、予備硬化、及び最終硬化の2段階で硬化させることにより、硬化収縮を防止することができる。従って、柔らかな樹脂製のエンブレム等にポッティングを施しても、反り等が生じることはない。

【0080】前記近紫外線ランプとしては、主波長352nm、出力0.2～6Wのものを使用することができる。前記近紫外線ランプとしては、例えばケミカルランプ（補虫器蛍光灯）4～40W等が挙げられる。また、予備硬化に際して、高圧水銀灯及びメタルハイドランプ等を用いることも可能であり、この場合には低光量（5～50mJ/cm<sup>2</sup>）下（すなわち、短時間の照射）でゆっくり硬化させれば、硬化収縮を防止することも可能である。

【0081】

【実施例及び比較例】以下、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物の実施例を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部は、重量部である。

【0082】【実施例1】反応容器にポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量2000）100g、及び1,3-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン256.6gを仕込み、40～50℃に昇温後、ジブチルスズラウレート0.03gを添加し、この混合液を70～80℃の温度に保ちながら3時間反応させた。次に、前記反応液を約70℃まで冷却した後、トリメチロールプロパン4.5gを添加し、再び70～80℃の温度で3時間反応させた。こうして得られたウレタン基を有する反応混合物にターシャリーブチルハイドロキシルエン0.41g、及びジブチルスズラウレート0.25gを添加し、さらに2-ヒドロキシエチルアクリレート118.3gを約30分間かけて滴下して反応を行い、引き続いて反応液温度を55～

65℃に保ちながら、イソシアネート基を示す2250cm<sup>-1</sup>の赤外線吸収スペクトルがなくなるまで（約5時間）反応を行い、数平均分子量2800のポリウレタンアクリレートを得た。

【0083】このポリウレタンアクリレート100部、テトラヒドロフルフリルアクリレート90部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン5.7部を混合し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物A（未硬化品）を調製した。

【0084】【実施例2】反応容器にポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量650）113.8g、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量2000）590g、及び1,3-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン265.2gを仕込み、40～50℃に昇温後、ジブチルスズラウレート0.03gを添加し、この混合液を70～80℃の温度に保ちながら3時間反応させた。次に、この反応液を70℃まで冷却した後、トリメチロールプロパン10.3gを添加し、再び70～80℃の温度で3時間反応させた。こうして得られたウレタン基を有する反応混合物を約40℃まで冷却した後、ターシャリーブチルハイドロキシルエン0.33g、及びジブチルスズラウレート0.21gを添加し、さらに2-ヒドロキシエチルアクリレート118.3gを約30分間かけて滴下して反応を行い、引き続いて反応液温度を55～65℃に保ちながら、イソシアネート基を示す2250cm<sup>-1</sup>の赤外線吸収スペクトルがなくなるまで（約5時間）反応を行い、数平均分子量2300のポリウレタンアクリレートを得た。

【0085】このポリウレタンアクリレート100部、テトラヒドロフルフリルアクリレート90部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン5.7部を混合し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物B（未硬化品）を調製した。

【0086】【実施例3】反応容器にポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量650）217.8g、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量2000）220g、及び1,3-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン284.7gを仕込み、40～50℃に昇温後、ジブチルスズラウレート0.02gを添加し、この混合液を70～80℃の温度に保ちながら30分間反応させた。次に、前記反応液を70℃まで冷却した後、トリメチロールプロパン19.7gを添加し、再び70～80℃の温度で3時間反応させた。こうして得られたウレタン基を有する反応混合物を約40℃まで冷却した後、ターシャリーブチルハイドロキシルエン0.26g、及びジブチルスズラウレート0.15gを添加し、2-ヒドロキシエチルアクリレート118.3gを約30分間かけて滴下して反応を行い、引き続いて反応液温度を55～65℃に保

ちながら、イソシアネート基を示す $2250\text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収スペクトルがなくなるまで（約5時間）反応を行い、数平均分子量1900のポリウレタンアクリレートを得た。

【0087】このポリウレタンアクリレート100部、テトラヒドロフルフリルアクリレート85部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン5.7部を混合し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物C（未硬化品）を調製した。

【0088】【実施例4】実施例3で得られたポリウレタンアクリレート 28.5部、ライトアクリレートB A-104 11.5部、ビスコート#190D 8.5部、アロニックスTO-1210 43.0部、アロニックスM-5710 8.5部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 2.0部を混合し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物D（未硬化品）を調製した。

【0089】【実施例5】反応容器にポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量650）195g、及び1.3-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン207.7gを仕込み、40～50℃に昇温後、ジブチルスズジラウレート0.02gを添加し、この混合液を70～80℃の温度に保ちながら30分間反応させた。次に前記反応液を70℃まで冷却し、トリメチロールプロパン17.9g添加し、再び70～80℃の温度で3時間反応させた。こうして得られたウレタン基を有する反応混合物を約40℃まで冷却した後、ターシャリーブチルハイドロキシトルエン0.15g、及びジブチルスズジラウレート0.08gを添加し、さらに2-ヒドロキシエチルアクリレート82.8gを約30分間かけて滴下して反応を行い、引き続いて反応液温度を55～65℃に保ちながら、イソシアネート基を示す $2250\text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収スペクトルがなくなるまで（約5時間）反応を行い、数平均分子量1600のポリウレタンアクリレートを得た。

【0090】このポリウレタンアクリレート100部、テトラヒドロフルフリルアクリレート90部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン5.7部を混合し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物E（未硬化品）を調製した。

【0091】【実施例6】反応容器にポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量650）195g、及び1.3-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン317.7gを仕込み、40～50℃に昇温後、ジブチルスズジラウレート0.04gを添加し、この混合液を70～80℃の温度に保ちながら30分間反応させた。次に、前記反応液を70℃まで冷却した後、トリメチロールプロパン17.9gを添加し、再び70～80℃の温度で3時間反応させた。こうして得られたウレタン基を有する反応混合物を約40℃まで

冷却した後、ターシャリーブチルハイドロキシトルエン0.21g、及びジブチルスズジラウレート0.12gを添加し、さらに2-ヒドロキシエチルアクリレート189.3gを約30分間かけて滴下して反応を行い、引き続いて反応液温度を55～65℃に保ちながら、イソシアネート基を示す $2250\text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収スペクトルがなくなるまで（約5時間）反応を行い、数平均分子量1030のポリウレタンアクリレートを得た。

【0092】このポリウレタンアクリレート100部、テトラヒドロフルフリルアクリレート70部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン5.7部を混合し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物F（未硬化品）を調製した。

【0093】【実施例7】反応容器にポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量650）217.8g、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量2000）220g、2,4-トリレンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製コロネートT-100）202.9g、及び塩化ベンゾイル0.04gを仕込み、40～50℃に昇温後、ジブチルスズジラウレート0.01gを添加し、この混合液を60～75℃の温度に保ちながら30分間反応させた。次に、前記反応液を70℃まで冷却した後、トリメチロールプロパン19.7gを添加し、70～80℃の温度で3時間反応させた。こうして得られたウレタン基を有する反応混合物を約40℃まで冷却した後、ターシャリーブチルハイドロキシトルエン0.23g、及びジブチルスズジラウレート0.15gを添加し、さらに2-ヒドロキシエチルアクリレート118.3gを約30分間かけて滴下して反応を行い、引き続いて反応液温度を55～65℃に保ちながら、イソシアネート基を示す $2250\text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収スペクトルがなくなるまで（約5時間）反応を行い、数平均分子量1750のポリウレタンアクリレートを得た。

【0094】このポリウレタンアクリレート100部、テトラヒドロフルフリルアクリレート85部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2.8部、メチルベンゾイルフォーメイト2.8部を混合し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物G（未硬化品）を調製した。

【0095】【実施例8】実施例3のポリウレタンアクリレート100部、テトラヒドロフルフリルアクリレート85部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2.8部、メチルベンゾイルフォーメイト2.8部を混合し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物H（未硬化品）を調製した。

【0096】【実施例9】反応容器にポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量650）217.8g、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量2000）220g、及び3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシア

ネット258.9 gを仕込み、40～50℃に昇温後、ジブチルスズジラウレート0.02 gを添加し、この混合液を70～80℃の温度に保ちながら30分間反応させた。次に、この反応液を70℃まで冷却した後、トリメチロールプロパン19.7 gを添加し、再び70～80℃の温度で3時間反応させた。こうして得られたウレタン基を有する反応混合物を約40℃まで冷却した後、ターシャリーブチルハイドロキシトルエン0.25 g、及びジブチルスズラウレート0.15 gを添加し、さらに2-ヒドロキシエチルアクリレート118.3 gを約30分間かけて滴下して反応を行い、引き続いて反応液温度を55～65℃に保ちながら、イソシアネート基を示す2250 cm<sup>-1</sup>の赤外線吸収スペクトルがなくなるまで（約5時間）反応を行い、数平均分子量1850のポリウレタンアクリレートを得た。

【0097】このポリウレタンアクリレート100部、テトラヒドロフルフリルアクリレート85部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2.8部、及びメチルベンゾイルフォーマイト2.8部を混合し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物I（未硬化品）を調製した。

【0098】〔実施例10〕反応容器にポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量650）217.8 g、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量2000）220 g、及び4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）305.7 gを仕込み、40～50℃に昇温後、ジブチルスズジラウレート0.02 gを添加し、この混合液を70～80℃の温度に保ちながら30分間反応させた。次に、前記反応液を70℃まで冷却した後、トリメチロールプロパン19.7 gを添加し、再び70～80℃の温度で3時間反応させた。こうして得られたウレタン基を有する反応混合物を約40℃まで冷却した後、ターシャリーブチルハイドロキシトルエン0.26 g、及びジブチルスズラウレート0.16 gを添加し、さらに2-ヒドロキシエチルアクリレート118.3 gを約30分間かけて滴下して反応を行い、引き続いて反応液温度を55～65℃に保ちながら、イソシアネート基を示す2250 cm<sup>-1</sup>の赤外線吸収スペクトルがなくなるまで（約5時間）反応を行い、数平均分子量1950のポリウレタンアクリレートを得た。

【0099】このポリウレタンアクリレート100部、テトラヒドロフルフリルアクリレート85部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2.8部、メチルベンゾイルフォーマイト2.8部を混合し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物J（未硬化品）を調製した。

【0100】〔比較例1〕反応容器にポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量2000）1200 g、及び1,3-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン244.4 gを仕込み、40～50

0℃に昇温後、ジブチルスズジラウレート0.03 gを添加し、この混合液を70～80℃の温度に保ちながら3時間反応させた。こうして得られたウレタン基を有する反応混合物を約40℃まで冷却した後、ターシャリーブチルハイドロキシトルエン0.4 g、及びジブチルスズラウレート0.26 gを添加し、さらに2-ヒドロキシエチルアクリレート81.2 gを約30分間かけて滴下して反応を行い、引き続いて反応液温度を55～65℃に保ちながら、約5時間反応させた。次に、前記反応液にエチルアルコール4.69 gを添加し、その後反応液を55～65℃に保ちながら、イソシアネート基を示す2250 cm<sup>-1</sup>の赤外線吸収スペクトルがなくなるまで（約2時間）反応を行い、数平均分子量4050のポリウレタンアクリレートを得た。

【0101】このポリウレタンアクリレート100部、テトラヒドロフルフリルアクリレート90部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン5.7部を混合し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物K（未硬化品）を調製した。

【0102】〔比較例2〕反応容器にポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量650）195 g、及び1,3-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン488.8 gを仕込み、40～50℃に昇温後、ジブチルスズジラウレート0.02 gを添加し、この混合液を70～80℃の温度に保ちながら30分間反応させた。次に、前記反応液を約70℃まで冷却した後、トリメチロールプロパン44.7 gを添加し、再び70～80℃の温度で3時間反応させた。こうして得られたウレタン基を有する反応混合物を40℃まで冷却した後、ターシャリーブチルハイドロキシトルエン0.3 g、及びジブチルスズラウレート0.2 gを添加し、さらに2-ヒドロキシエチルアクリレート284 gを約30分間かけて滴下して反応を行い、引き続いて反応液温度を55～65℃に保ちながら、イソシアネート基を示す2250 cm<sup>-1</sup>の赤外線吸収スペクトルがなくなるまで（約5時間）反応を行い、数平均分子量1050のポリウレタンアクリレートを得た。

【0103】このポリウレタンアクリレート100部、テトラヒドロフルフリルアクリレート80部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン5.4部を混合し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物L（未硬化品）を調製した。

【0104】＜評価方法＞上記実施例及び比較例において調製した未硬化の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物の粘度について以下に説明する方法で評価を行った後、下記の方法により硬化させて硬化性を評価し、さらに硬化後の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物の特性について、以下に説明する方法により評価を行った。

【0105】(1) 粘度：芝浦システム（株）製のB型回転粘度計により25℃で測定した。

【0106】(2) 硬化性：上記実施例により調製した組成物A～Fをガラス板上に厚さ2mmになるようにポッティングし、出力80W/cmの高圧水銀灯を使用して、紫外線強度190mW/cm<sup>2</sup>で表面及び内部が十分に硬化するまでの紫外線照射エネルギー量(mJ/cm<sup>2</sup>)を測定値とした。

【0107】(3) 透明性：上記硬化性を測定した試験片を用い、目視により外観を評価し、透明であると判断したものを、やや不透明と判断したものを△、不透明と判断したものを×とした。

【0108】(4) 折り曲げ性：50μmの厚さのPETフィルム（ホリオン）に白色耐候性インキをコーティングした粘着シートに厚さが2mmになるように実施例及び比較例に係る未硬化の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物をポッティングし、ポッティングされたPETフィルムに近紫外線ランプ（以下、ケミカルランプと記す）20Wで2分間照射後、出力80W/cmの高圧水銀灯を使用して、紫外線強度190mW/cm<sup>2</sup>で表面及び内部が十分に硬化するまで照射（紫外線照射エネルギー量860mJ/cm<sup>2</sup>）し、硬化した紫外線硬化型軟質ポッティング組成物が形成されたPETフィルムを得た。次に、これらのPETフィルムを外折りに180°折り曲げた状態にして、折り曲げ性を評価し、180°に折り曲げててもワレないものを○、180°に折り曲げるとワレるものを×とした。

【0109】(5) 硬度：下記の方法により作製した厚さが7mmの硬化物を2枚重ね、JISK6301に準じて、その硬度を測定した。

【0110】硬化物の作製方法：ポリエチレン容器に厚さ7mmとなるように組成物を計量し、ケミカルランプ20Wで2分間照射した後、出力80W/cmの高圧水銀灯を使用して、紫外線強度190mW/cm<sup>2</sup>でその表面に約6秒間紫外線を照射（紫外線照射エネルギー量：1290mJ/cm<sup>2</sup>）し、得られた硬化物をポリエチレン容器から取り出し、さらに前記硬化物の裏面より約4秒間紫外線を照射（紫外線照射エネルギー量：860mJ/cm<sup>2</sup>）して硬度測定用とした。

【0111】(6) 耐熱性：ガラス板に2mmの厚さでポッティングした後、(4)の折り曲げ性の評価と同様の条件で硬化させた塗膜を80℃の条件で72時間保持した後、1時間自然放置して塗膜の外観、密着性及び寸法変化を観察し、変化のないものを「異常なし」とし、変化

が認められたものを×とした。

【0112】(7) 耐水性：(6)の耐熱性の評価と同様の条件で作製した塗膜を25℃の水道水に240時間浸漬した後、1時間自然放置して塗膜の外観を観察し、変化なしと判断したものを「異常なし」とし、変化が認められたものを×とした。

【0113】(8) 耐湿熱性：(6)の耐熱性の評価と同様の条件で作製した塗膜を60℃、相対湿度97%の条件下に168時間おいた後、1時間自然放置して塗膜の外観を観察し、変化なしと判断したものを「異常なし」とし、変化が認められたものを×とした。

【0114】(9) 耐温水性：(6)の耐熱性の評価と同様の条件で作製した塗膜を40℃温水に24時間浸漬した後、1時間自然放置して塗膜の外観を観察し、変化なしと判断したものを「異常なし」とし、変化が認められたものを×とした。

【0115】(10) 耐洗剤性：(6)の耐熱性の評価と同様の条件で作製した塗膜を常温の家庭用洗剤（マルベ）を2滴滴下し、24時間放置後、洗剤を水で洗い流し、水を払拭後、塗膜の外観を観察し、変化なしと判断したものを「異常なし」とし、変化が認められたものを×とした。

【0116】(11) 冷熱サイクル：(4)の折り曲げ性と同様の条件で作製した塗膜に（80℃×4時間→25℃×1時間→-20℃×4時間→25℃×1時間）の温度条件による冷熱サイクルを10回繰り返して行い、その後の塗膜の外観を観察し、また密着性を測定し、変化なしと判断したものを「異常なし」とし、変化が認められたものを×とした。

【0117】(12) 耐候性：(6)の耐熱性の評価と同様の条件で作製した塗膜をサンシャインウエザーメーター耐候試験機（ブラッパ社 62±3℃、雨あり）に入れ、200時間経過後の色差を透過法で測定し、ΔEとして示している。

【0118】＜評価結果＞実施例1～10の場合に調製した紫外線硬化型軟質ポッティング組成物（A～J）の及び比較例1～2の場合に調製したポッティング組成物（K～L）のウレタンアクリレートの数平均分子量、官能基数、ウレタン基濃度、及び上記した各特性の測定結果を下記の表1及び表2に示している。

【0119】

【表1】

	紫外硬化型軟質ポッティング組成物（実施例）					
	A	B	C	D	E	F
数平均分子量	3000	2300	1900	1900	1600	1030
官能基数 (F)	2.06	2.14	2.25	2.25	2.31	2.31
ウレタン基濃度 (mol/g)	1.52	1.98	2.71	2.71	3.38	3.68
粘度 (mPa.s)	1500	800	900	900	510	1600
硬化性 (mJ/cm <sup>2</sup> )	1080	860	430	860	270	270
透明性	○	○	○	○	○	○
折り曲げ性	○	○	○	○	○	○
硬度 (JIS A)	53	60	64	66	68	78
耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐湿熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐温水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐洗剤性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
冷熱サイクル	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

【表2】

【0120】

	紫外線硬化型軟質ポッティング組成物 (実施例)				ポッティング組成物 (比較例)	
	G	H	I	J	K	L
数平均分子量	1750	1900	1850	1950	4000	1050
官能基数 (F)	2.25	2.25	2.25	2.25	1.86	2.53
ウレタン基濃度 (mmol/g)	2.99	2.71	2.79	2.69	1.31	3.95
粘度 (mPa.s)	800	900	920	2700	3000	1100
硬化性 (mJ/cm <sup>2</sup> )	430	430	430	430	2580	210
透明性	○	○	○	○	○	○
折り曲げ性	○	○	○	○	○	×
硬度 (JIS A)	69	64	69	71	45	90
耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	×	異常なし
耐湿熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	×	異常なし
耐温水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	×	異常なし
耐洗剤性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	×	異常なし
冷熱サイクル	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	×
耐候性 (ΔE)	11	3.0	3.5	2.6	3.1	3.7

【0121】上記表1に示した実施例に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物A～Fは、官能基数を2.06～2.31と変化させたものであるが、前記官能基数の変化に従って硬度も53～78と変化させることができ、表1に記載された諸特性はいずれにおいても良好である。すなわち実施例に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物は、硬化物が軟らかく（JIS-A：50～80）で感触性に優れ、またその軟らかさを容易に調整することができ、硬化速度が速く、透明で屈曲性があり、耐熱性、耐水性、耐湿熱性、耐温水性、耐洗剤性、冷熱サイクル等の諸特性に優れる。

【0122】一方、上記表2に示した比較例に係るポッティング組成物Kは、官能基数が1.86と小さすぎるため、硬化性に劣り、また耐水性等の特性もよくない。また、比較例に係るポッティング組成物Lは、官能基数が2.53と大きすぎるため、硬化物の硬度が大きすぎて折り曲げ性に劣り、冷熱サイクル等においても塗膜に変化が生じている。

【0123】また、上記表2に示した実施例に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物G～Jは、ジソシア 50

ネート成分を変えて合成した他は、実施例3と同様の条件でポリウレタンアクリレートを製造し、得られたポリウレタンアクリレート100部、テトラヒドロフルフルアクリレート85部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2.8部、メチルベンゾイルフォーマイト2.8部を混合し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物を調製したものであり、この場合耐候性の測定も行っている。

【0124】この場合においても実施例に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物G～Hは、硬化物が軟らかく（JIS-A：50～80）で感触性に優れ、またその軟らかさを容易に調整することができ、硬化速度が速く、透明で屈曲性があり、耐熱性、耐水性、耐湿熱性、耐温水性、耐洗剤性、冷熱サイクル、耐候性等の諸特性に優れる。但し、紫外線硬化型軟質ポッティング組成物Gについては、2.4-トリレンジソシアネートを使用しているため、若干耐候性が低下している。

【0125】

【発明の効果】本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物(1)にあつては、(A)分子中の平均官能

基数 (f) が  $2.0 < f \leq 2.5$  の範囲にあるポリウレタンアクリレート、(B) 重合性二重結合を有する反応性希釈剤及び (C) 光重合開始剤を反応させてなるので、軟らかくて感触性に優れ、またその軟らかさを容易に調整することができ、硬化速度が速く、透明で屈曲性があり、耐熱性、耐水性、耐湿熱性、耐温水性、耐洗剤性、冷熱サイクル、耐候性等の諸特性に優れた紫外線硬化型軟質ポッティング組成物を提供することができる。

【0126】また、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物 (2) にあつては、上記 (1) 記載の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物において、硬度 (JIS-A) が  $50 \sim 80$  であるので、上記 (1) 記載の効果の他、硬化物の軟らかさが適度に調節され、感触等に特に優れた紫外線硬化型軟質ポッティング組成物を提供することができる。

【0127】また、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物 (3) にあつては、上記 (1) 又は

(2) 記載の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物において、ウレタン基濃度が  $1.4 \sim 3.6 \text{ mmol/g}$  であるので、上記 (1) 記載の効果の他、硬化前の前記ポッティング組成物の粘度が適切な値となり、ポッティングの際に容易に厚膜を形成することができ、硬化した前記ポッティング組成物も硬度 (JIS-A) を  $50 \sim 80$  を保つことができる。

【0128】また、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物 (4) にあつては、上記 (1) ～ (3) 記載の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物において、ポリウレタンアクリレートが、分子中にエーテル基を有し、その分子量が  $200 \sim 4000$  であるポリエーテル

ポリオール及び分子量が  $62 \sim 200$  の低分子量ポリオールを原料とするものであるので、上記 (1) 記載の効果の他、前記2種のポリオールの量を調整することにより、その硬度等の特性を容易に調整することができる。

【0129】また、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物 (5) にあつては、上記 (1) ～ (4) 記載の紫外線硬化型軟質ポッティング組成物において、ポリウレタンアクリレート  $25 \sim 60$  重量%と、重合性二重結合を有する反応性希釈剤  $40 \sim 75$  %とからなる紫外線硬化性成分  $100$  重量部当たり、光重合開始剤  $0.5 \sim 10$  重量部を配合してなるので、上記 (1) 記載の効果の他、硬化速度がより速く、種々の特性により優れる前記ポッティング組成物を提供することができる。

【0130】また、本発明に係る紫外線硬化型軟質ポッティング組成物の製造方法にあつては、(A) 分子中の平均官能基数 (f) が  $2.0 < N \leq 2.5$  の範囲にあるポリウレタンアクリレート、(B) 重合性二重結合を有する反応性希釈剤及び (C) 光重合開始剤を含有する  $25^\circ\text{C}$  に於ける粘度が  $300 \sim 5000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  の未硬化ポッティング組成物を近紫外線ランプ、低紫外線蛍光灯、または低圧水銀灯等で予備硬化させ、その後高圧水銀灯、又はメタルハライドランプで最終硬化させるので、硬化収縮が少なく、軟らかく (JIS-A:  $50 \sim 80$ ) で感触性に優れ、硬化速度が速く、透明で屈曲性があり、耐熱性、耐水性、耐湿熱性、耐温水性、耐洗剤性、冷熱サイクル、耐候性等の諸特性に優れた紫外線硬化型軟質ポッティング組成物を製造することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**